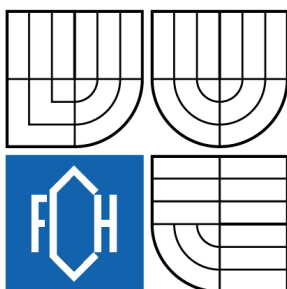




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOSTI DEGRADACE PESTICIDŮ POMOCÍ OXIDU TITANIČITÉHO

POSSIBILITIES OF PESTICIDE DEGRADATION BY TITANIUM DIOXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA PÍŠŤKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0519/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Veronika Pištková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Možnosti degradace pesticidů pomocí oxidu titaničitého

Zadání bakalářské práce:

1. Práce je teoretického charakteru
2. Budou vybrány pesticidy, u kterých je možné provádět degradaci pomocí TiO_2
3. Shrnutí výsledků a vytvoření závěrů

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Veronika Pištková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je vybrat pesticidy, u kterých je možné provést degradaci pomocí oxidu titaničitého. První část práce se týká obecné charakteristiky pesticidů, jejich rozdělení, způsobu účinku na cílové činitele a přeměn v životním prostředí - metabolickým i nemetabolickým.

Druhá část je věnována heterogenní fotokatalýze s použitím polovodiče TiO_2 , který se aktivuje využitím UV nebo slunečního záření. Pesticidy se touto metodou mohou přeměnit až na oxid uhličitý, vodu a anorganické minerální soli. Dále jsou zde uvedeny faktory, které ovlivňují rychlost degradace, analytické metody, kterými měříme kinetiku degradace a metody pro sledování přechodných a konečných produktů. U jednotlivých skupin pesticidů jsou uvedeni zástupci, u kterých byly metody degradace zkoumány, včetně reakčních mechanismů rozkladu a meziprodukty, které vznikají během procesu fotokatalýzy.

ABSTRACT

The aim of this bachelor's thesis is a selection of pesticides, which could be degraded using titanium dioxide. The first part of the paper deals with general pesticide characteristics, subdivision of pesticides, mode of action on target agents and transformations of pesticides within the environment – the metabolic and the non-metabolic transformation.

The second part of the paper deals with heterogeneous photocatalysis using semiconductor TiO_2 , which is activated by ultraviolet or solar radiation. Using this method pesticides could be transformed even into carbon dioxide, water and inorganic mineral salts. Furthermore, there are mentioned the factors, which affect degradation rate, analytical methods to determine kinetics of degradation and methods for monitoring transients and end products. By each group of pesticides there are stated the representatives from this group, which have been used for investigation of degradation methods. Furthermore are mentioned decomposition mechanisms of reaction and the intermediate products formed during the photocatalysis process.

KLÍČOVÁ SLOVA

degradace, pesticidy, insekticidy, fungicidy, herbicidy, oxid titaničitý, fotokatalýza

KEYWORDS

degradation, pesticides, insecticides, fungicides, herbicides, titanium dioxide, photocatalysis

PÍŠŤKOVÁ, V. *Možnosti degradace pesticidů pomocí oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 45 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za přínosné konzultace a poskytnutí vhodné literatury, které mi pomohly při zpracování této bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	PESTICIDY	8
2.1	Obecná charakteristika	8
2.2	Rozdělení pesticidů podle způsobu použití a jejich klasifikace	9
2.3	Insekticidy	9
2.3.1	Organofosforové pesticidy	10
2.3.2	Karbamidanové insekticidy	11
2.3.3	Chlorované uhlovodíky	11
2.4	Pyretroidy	12
2.5	Fungicidy	12
2.5.1	Organické sloučeniny rtuti	13
2.5.2	Dithiokarbamidany	13
2.5.3	Organické sloučeniny cínu	13
2.5.4	Ftalimidové deriváty	13
2.5.5	Benzimidazolové fungicidy	13
2.6	Herbicidy	14
2.6.1	Anorganické herbicidy	14
2.6.2	Organické herbicidy	14
2.6.2.1	Fenoxykyseliny	14
2.6.2.2	Chlorované mastné kyseliny	14
2.6.2.3	Fenolové herbicidy	15
2.6.2.4	Heterocyklycké sloučeniny	15
2.6.2.5	Substituované močoviny	15
2.6.2.6	Karbamidany a thiolkarbamidany	15
2.6.2.7	Dipyridyly	15
2.6.2.8	Ostatní herbicidy	15
2.7	Fumiganty	15
2.8	Metabolické a nemetabolické přeměny pesticidů	16
2.8.1	Metabolické přeměny	16
2.8.2	Nemetabolické přeměny	17
3	MOŽNOSTI DEGRADACE PESTICIDŮ POMOCÍ TiO_2	18
3.1	Princip	18
3.2	Reakční kinetika	19
3.3	Vybrané faktory ovlivňující rychlost degradace	19
3.3.1	Aktivita různých komerčních práškových TiO_2 fotokatalyzátorů	19
3.3.2	Vliv množství fotokatalyzátoru	20
3.3.3	Vliv pH	20
3.3.4	Vliv elektronových příjemců	21
3.3.4.1	Peroxid vodíku H_2O_2	22
3.3.4.2	Peroxodisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	22
3.3.4.3	Bromičnan draselný KBrO_3	22
3.3.5	Vliv iontů kovů	23
3.3.5.1	Fe^{3+}	23
3.3.5.2	Cu^{2+}	23

3.3.5.3	Další ionty Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} a Ni^{2+}	24
3.4	Metody degradace pesticidů	24
3.4.1	Fotokatalytická přeměna pesticidů ve vodní suspenzi TiO_2	24
3.4.2	Fotoelektrokatalytická degradace použitím TiO_2/Ti elektrod	25
3.4.3	TiO_2 , Ag/TiO_2 nanotrubičky	27
3.4.4	TiO_2 nanosený na silikagelu	28
3.4.5	Porézní nanosilika (PNS) nesoucí TiO_2	28
3.4.6	Tenká vrstva nanočástic TiO_2 na skle a na celulóзовém vlákně	29
3.4.7	Dutá zrníčka pokrytá vrstvou $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	29
3.4.8	Zeolity s vrstvou TiO_2	30
3.4.9	Rotační diskový reaktor	31
3.5	Sledování kinetiky degradace	32
3.6	Celková mineralizace, analýza konečných produktů	32
3.7	Stanovení meziproduktů	33
3.8	Dráhy fotokatalytické degradace	33
3.8.1	s-Triazinové a sulfonylmočové herbicidy	33
3.8.2	Anilidové a amidové herbicidy	34
3.8.3	Thiokarbamátové herbicidy	34
3.8.4	Fenylmočové herbicidy	36
3.8.5	Herbicidy fenoxi-kyselin	36
3.8.6	Organochlorové pesticidy	36
3.8.7	Karbamátové insekticidy	36
3.8.8	Organofosforové insekticidy	36
3.8.9	Chlorfenolové pesticidy	37
3.8.10	Různé	39
4	ZÁVĚR	40
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	42
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	44
7	SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ	45

1 ÚVOD

Vzhledem k celosvětově rostoucímu počtu obyvatel se zvyšují nároky na množství potravin a jednou z cest, vedoucích k zajištění této potřeby, je omezení ztrát zemědělských produktů v důsledku napadení plodin škodlivými činiteli. Základním prostředkem umožňujícím eliminaci nepříznivých vlivů (škůdci, plísňe apod.) je chemická ochrana rostlin a zemědělských produktů pomocí pesticidů.

Na druhou stranu se takto dostává do životního prostředí nezanedbatelné množství cizorodých látek (v celosvětovém měřítku je registrováno přibližně 800 pesticidních sloučenin), které mohou působit i na jiné (necílové) činitele a iniciovat narušení agrárního či vodního ekosystému apod. Negativním důsledkem je také možnost vzniku rezistence škůdce vůči účinkům pesticidů, zvláště pokud je přípravek neodborně používán. Aplikace pesticidních přípravků by měla být prováděna vždy dle zásad tzv. správné zemědělské praxe (GAP) tj. tak, aby aplikované množství zaručilo spolehlivou eliminaci cílového činitele, ale zároveň bylo takové, aby jeho rezidua v zemědělském produktu byla minimální. [26].

Na rozdíl od pesticidů staré generace např. organochlorových (látky typu DDT, aldrin, heptachlor apod.), které se vyznačovaly vysokou perzistencí v životním prostředí a u nichž, díky jejich značné afinitě k lipidické složce živých organismů, docházelo ke kumulaci v potravních řetězcích, tzv. „moderní“, v současnosti rozsáhle používané, pesticidy, po splnění své ochranné funkce podléhají vlivem různých fyzikálně-chemických či biochemických faktorů řadě změn, které vesměs vedou k postupnému poklesu mateřských reziduí. K jejich kumulaci v potravním řetězci tak nedochází [27].

Hlavním problémem ohledně znečištění životního prostředí jsou tedy kontaminované odpadní vody ze zemědělského průmyslu a podniků vyrábějících pesticidy. Odpadní vody z těchto zdrojů mohou obsahovat pesticidy v koncentracích vysokých několik stovek mg/l [5]. Při řešení tohoto problému se zaměřuje velká pozornost na pokročilé oxidační metody, které mohou zajistit úplný rozklad cílových molekul a vyvarovat se vzniku toxických konečných produktů. K nim patří i heterogenní fotokatalýza s použitím oxidu titaničitého.

2 PESTICIDY

2.1 Obecná charakteristika

Pesticidy jsou prostředky, které byly vyvinuty na ochranu rostlin a hospodářských zvířat. Jedná se o všechny látky nebo směsi látek, které jsou určené na odpuzování nebo ničení všech druhů rostlinných a živočišných škůdců a také látky nebo směsi látek, které se používají na regulování růstu rostlin, například k jejich odlišťování (defolianty) a vysušování (desikanty). Pesticidy ničí i jiné organismy, které rovněž škodí, a to v procesu výroby, uskladňování, přípravy a prodeje potravin nebo krmiv. Patří sem i sloučeniny používané na ničení cizopasníků u zvířat. Pojem pesticidy se nevztahuje na hnojiva, antibiotika nebo jiné chemikálie podávané zvířatům za účelem zvyšovat užitkovost nebo jejich reprodukci a dále látky, které způsobují sterilitu zvířat [1].

Cílem používání pesticidů v zemědělství, průmyslových odvětvích, domácnostech, veterinární medicíně a na ochranu lidského zdraví je zvýšení produkce potravin a krmiv. Kromě toho má aplikace pesticidů přispět ke zlepšení vlastností některých průmyslových výrobků, dále by měla poskytnout ochranu před škůdci a chorobami v období uskladnění, ochranu zvířat před cizopasnými, ničení hmyzu a jiných nositelů chorob lidí a zvířat. Pesticidy významně přispěly rovněž k boji proti malárii, skvrnitému tyfu, žluté horečce, moru a jiným nemocem [2].

Vlastnost pesticidů setrvávat určitý čas po aplikaci na povrchu nebo uvnitř ošetřených substrátů je za jistých okolností velmi důležitá pro úspěšný boj proti škůdcům a chorobám. Posouzení nebezpečí, která pro člověka vyplývají z malých množství pesticidů v potravinách a v životním prostředí, tvoří důležitou složku hodnocení rizika a užitku z použití pesticidů vůbec. Rozhodující je přitom důkladné poznání složení a množství uvažovaných reziduí. Je naprosto nezbytné znát, zda se tyto látky vyskytují ve formě původně aplikované látky nebo jejich metabolitů, případně degradačních produktů. Zvláštní skupinu problému tvoří, a to z hlediska ochrany zdraví, možnost expozice pesticidy v životním prostředí, které zahrnuje potraviny, vodu, půdu a vzduch. Ochrana zdraví před účinky reziduí obsažených v potravinách je složitější, než ochrana zdraví pracovníků ve výrobě a zemědělství. Souvisí to zejména s tím, že tu nejde jenom o důkaz a stanovení zbytků pesticidů v potravinách, případně o jejich podrobný výzkum prováděný na rostlinách a v pokusech na zvířatech, ale zejména pro posouzení rizika reziduí pro konzumenta potravin a vypracování patřičných norem pro rezidua.

O uplatnění pesticidů rozhoduje především bezpečný účinek, snížené výrobní náklady, negativní postoj k těžké tělesné práci a nákladná pracovní síla, mechanizace, narůstající výskyt škůdců a chorob rostlin, zvýšené požadavky na kvalitu zemědělských produktů a zvýšená citlivost kulturních plodin [1].

Mnohé pesticidy mají z toxikologického, biologického a hospodářského hlediska vlastnosti vyznačující se nepříznivými vedlejšími účinky, a proto je potřeba jejich výzkum dále rozvíjet. Široké spektrum jejich účinku provází obvykle zvýšená toxicita pro teplokrevné živočichy, zatímco selektivní účinek je spojen s nižší toxicitou. Mezi závažné vedlejší účinky pesticidů patří změna výskytu převládajících druhů škůdců a vytváření rezistence hmyzu vůči některým pesticidům [1,2].

2.2 Rozdělení pesticidů podle způsobu použití a jejich klasifikace

Způsob praktické aplikace pesticidů závisí na finální úpravě biologicky účinné látky na komerční přípravek. Výběr zodpovídající formy závisí na jedné straně na vlastnostech ničeného škůdce a na druhé straně na ekonomických a technických možnostech používání konkrétního přípravku [1].

V praxi se finálně přípravky aplikují ve dvou základních soustavách:

- kapalná fáze – vzduch (postřiky roztoky, emulzemi, suspenzemi, aerosoly);
- tuhá fáze – vzduch (poprašování, zadýmování).

Podle cílových škodlivých činitelů mohou být pesticidy rozděleny na tři hlavní skupiny:

- insekticidy – proti škodlivému hmyzu v zemědělství a proti hmyzu důležitému z hygienického a epidemiologického hlediska; sem řadíme i akaricidy, prostředky proti roztočům,
- fungicidy – proti cizopasným houbám na rostlinách, zabraňují klíčení spor, případně rozrušují mycelium hub. Patří sem i prostředky na moření semen před setím – mořidla, baktericidy a viricidy,
- herbicidy – proti nežádoucím rostlinám, používají se i na odlišťování (defolianty) a na vysušení (desikanty) kultur pro ulehčení sběru.

Proti živočišným škůdcům se dále používají rodenticidy (proti hlodavcům), moluskocidy (proti měkkýšům), nematocidy (proti červům), larvicidy, ovicidy a další.

Podle molekulového mechanismu biologického účinku rozeznáváme pesticidy:

- narušující dýchání – např. fungicidní sloučeniny mědi, cínu a některé herbicidy,
- inhibitory fotosyntézy – např. herbicidy odvozené od substituovaných močovín,
- inhibitory acetylcholinesterázy – např. organofosforové a karbamidanové insekticidy,
- neuroaktivní insekticidy – chlorované uhlovodíky typu DDT, BHC, cyklodieny, přírodní pyretriny a syntetické pyretroidy,
- narušující růst rostliny,
- inhibitory biosyntézy – sloučeniny, které zabraňují syntéze, např. nukleových kyselin, proteinů, karotenoidů, lipidů a chitinu,
- s nespecifickým účinkem – rtuťnatá mořidla, fungicidní chinony,
- s neznámým mechanismem účinku.

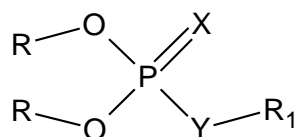
Dalšími použitelnými hledisky pro klasifikaci pesticidů mohou být finální úprava, chemická struktura, původ a působení (kontaktní, systémové) aj. [1].

2.3 Insekticidy

Insekticidy jsou nejpočetnější skupinou zoocidů, do které zahrnujeme organofosforové sloučeniny, karbamáty a chlorované uhlovodíky. Mezi insekticidy patří i některé fumiganty, tj. chemické sloučeniny, které nezávisle od způsobu úpravy působí v podobě par. Zoocidy v závislosti na mechanismu působení na škůdce můžeme rozdělit na: kontaktní (dotykové), dýchací a trávicí. Většina těchto sloučenin může pronikat do organismu všemi třemi cestami, ale s rozdílnou intenzitou [2].

2.3.1 Organofosforové pesticidy

Organické sloučeniny fosforu jsou nejčastěji estery následujících kyselin: fosforečné, thiofosforečné, dithiofosforečné a fosfonové. Nejčastěji se používají deriváty s všeobecným vzorcem:



kde X a Y = O nebo S

R = alkylový radikál

v případě, že:

Y = X = O – fosfáty (chlorfenvinfos, dichlorvos, dimefox, fosdrin, fosfamidon);

Y = O a X = S – thionfosfáty (parathion-methyl, fenchlorfos, fenitroton);

Y = S a X = O – thiofosfáty (demeton – S –);

Y = S a X = S – dithiofosfáty (dimethoát, malation);

Y = S a X = S – thiofosfáty (EPN).

Akutní orální toxicita LD₅₀ organických sloučenin fosforu závisí na chemické struktuře. Bylo dokázáno, že sloučeniny, které obsahují methylový radikál, mají menší toxicitu v porovnání se sloučeninami obsahujícími ethylovou skupinou. Vyšší počet atomů uhlíku v alifatickém řetězci způsobuje zvýšení biologické aktivity.

Deriváty, které obsahují atom síry, jsou méně toxické než sloučeniny, které obsahují atom kyslíku. Nejvyšší akutní toxicitou se proto vyznačují charakteristické fosfáty, dále thiofosfáty, dithiofosfáty a thiofosfonáty.

Mechanismus působení organických sloučenin fosforu spočívá v blokování enzymů esteráz, zejména acetylcholinové esterázy. V tomto případě nedochází k hydrolýze acetylcholinu na nejedovatý cholin a kyselinu octovou. Blokování účinku acetylcholinové esterázy vede k nadměrnému hromadění acetylcholinu v organismu, což způsobuje:

- zvýšenou aktivitu parasymptické soustavy (zúžení zornic, pocení, nadměrné vylučování hlenových žláz ústní dutiny, krku, průdušnice, jícnu, trávicí soustavy, křečovitě bolesti střev, mdloby, zvracení, zvýšená peristaltika a průjmy),
- podráždění centrální nervové soustavy (bolesti hlavy, závratě, nervozita, nespavost),
- zvýšení aktivity pruhovaných svalů, která se kromě jiného projevuje celkovou únavou a svalovým oslabením a klonicko-tonickými křečemi.

Akutní otravy jsou obvykle velmi nebezpečné a často mají rychlý průběh, který vede ke smrti. Také je možné pozorovat velké obtíže při řeči, ztrátu schopnosti koordinace pohybů, zastavení reflexů a spavou nemoc. Smrt nastává převážně v důsledku ochrnutí dýchacích svalů nebo dýchacího centra, opuchnutí plic a zastavení srdeční činnosti.

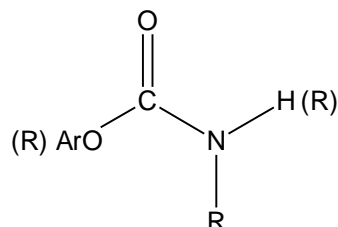
Blokování enzymů organickými sloučeninami fosforu probíhá při subakutních otravách pomaleji.

Většina organických sloučenin fosforu podléhá v organismu změnám probíhajícím pod vlivem mikrozomálních oxidáz, čímž vznikají oxidy, sulfoxidy nebo sulfony, tj. sloučeniny, které mají větší schopnost brzdit cholinesterázy, jako výchozí organické sloučeniny fosforu.

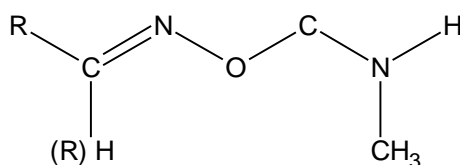
Většina insekticidů ze skupiny organofosfátů se vyznačuje silnějšími účinky při otravách, a to v porovnání s chlorovanými uhlovodíky. Po průniku do organismu se organofosfáty metabolizují, díky čemu se nehromadí v původní aplikované formě [2].

2.3.2 Karbamidanové insekticidy

Úspěšný vývoj organofosforových insekticidů se stal podnětem ke studiu dalších sloučenin o kterých bylo známo, že vykazují acetylcholinesterázovou účinnost [3]. Karbamidanové insekticidy se odvozují od alkylesterů nebo arylesterů N-methylkarbamidanové nebo N,N-dimethylkarbamidanové kyseliny:



V posledních letech nabyla významu nová skupina N-methylkarbamidanů, odvozená od alifatických oximů [1]:



Toxicita karbamidanů, podobně jako organofosforových pesticidů, spočívá v blokování činnosti enzymu acetylcholinesterázy. Komplex enzym-karbamát je velmi nestabilní, a proto se rychle uvolňuje acetylcholinová esteráza a obnovuje se její funkčnost [2]. Biologická účinnost je, stejně jako u organofosforových sloučenin, funkcí rozměru a geometrie molekuly, její lipofilnosti nebo hydrofilnosti a rozdělení elektronů.

Případy akutních otrav karbamáty jsou mnohem méně diagnostikovány než u organických sloučenin fosforu a mají mírnější průběh. Při práci s karbamáty mohou někdy u pracovníků vzniknout vyrážky a erytém pokožky.

Mezi karbamáty patří například karbaryl (teratogenní účinky na morčatech, křečcích i na psech), kaptan, propocur, karbofuran, pirimikarb atd. [1,2].

2.3.3 Chlorované uhlovodíky

Tato skupina pesticidů je z hlediska dopadu na životní prostředí a na živé organismy nejvíce prostudována. Jedná se o pestrhou skupinu látek, které hrály významnou roli v boji proti půdním škůdcům rostlin a v současnosti mají zvláštní význam i při použití proti hmyzu důležitému z hygienického a epidemiologického hlediska. Nejvíce charakteristickým rysem této skupiny sloučenin je afinita k tukům a jejich vysoká stálost. Insekticidy se dostávají do organismu přes pokožku, trávicí soustavu a prostřednictvím dýchacích cest. Těžce podléhají metabolickým přeměnám a pozvolna se vylučují močí, stolicí nebo mlékem. Hromadí se především v tukovém pletivu, játrech, mozku, svalech, ledvinách a srdci. Při rychlém uvolňování chlorovaných uhlovodíků z tukového pletiva, například v důsledku použití diet při určitých chorobách, odtučňování nebo hladu, může připadat v úvahu možnost sekundární otravy.

Toxický účinek působící při akutních otravách se projevuje ztrátou rovnováhy a později ochrnutím centrální nervové soustavy. Smrt může nastat v důsledku ochrnutí dýchacího centra a opuchnutí plic. Průběh otravy může významně ovlivňovat forma přípravku, přídavek plnidla a především adheziv.

Při subakutních otravách nebo po překonání těžkých otrav vzniká porucha sluchu, koordinace pohybů apod. Tyto příznaky často provází různé poškození jater a ledvin. Je však důležité si uvědomit, že chronické otravy mohou škodlivě účinkovat na centrální nervovou soustavu. Na počátku intoxikace se projevuje především celkové oslabení, ztráta hmotnosti, nechut' k jídlu, bolesti, hypertonie, později se mohou příznaky výrazně zesilovat, a to až na silné nervové a dokonce psychické poruchy. Tyto insekticidy jsou také induktory mikrozomálních enzymů jater, které se účastní na procesech detoxikace organismu.

Základní mechanismus účinku chlorovaných uhlovodíků není dosud známý. Je možné předpokládat, že látky z této skupiny, které mají velmi rozmanitou chemickou strukturu, se odlišují i rozdílným způsobem účinku.

Do skupiny chlorovaných uhlovodíků řadíme zejména DDT a jeho metabolity, HCH a jeho izomery, zejména lindan, dále HCB, methoxychlor, kamfechlor a cyklodieny, které zahrnují chlordan, heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin a další. Skupina organochlorových pesticidů ustoupila do značné míry dalším skupinám insekticidů, zejména organofosforovým a karbamátovým [1,2,4].

2.4 Pyretroidy

Přírodní pyretriny představují směs insekticidně účinných sloučenin, které se získávají extrakcí z květin *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Jejich význam spočívá v jeho mimořádně rychlému omračujícím účinku na létající hmyz, projevujícím se během několika sekund, a to ve velmi malé toxicitě pro savce, která je dána jeho snadnou přeměnou na netoxické produkty. Velkou nevýhodou je právě jejich nedostatečná perzistence a zejména ta vlastnost, že tyto pesticidy se účinkem světla, vzduchu a vlhkosti rychle rozkládají. Na základě toho byly syntetizovány deriváty s modifikovanou strukturou s cílem zlepšit chemické a fyzikální vlastnosti a zvýšit biologickou účinnost. Toxický účinek na hmyz spočívá v působení pyretroidů na periferní a centrální nervovou soustavu, primárně ruší axonální přenosy, což mívá v konečné fázi za následek přerušení nervové koordinace. Ze zástupců můžeme zmínit především permetrin, cypermetrin, deltametrin a fenotrin [1,3].

2.5 Fungicidy

Významnou skupinou pesticidních látek jsou fungicidy, tj. prostředky používané proti cizopasným houbám apod. Proti dříve hojně uplatňovaným fungicidům anorganickým nebo s anorganickou složkou přítomnou v molekule, se dnes aplikují různé fungicidy ftalimidové, dithiokarbamátové apod. Protože většina těchto fungicidů se poměrně snadno rozkládá za vzniku produktů, u nichž nelze vyloučit větší toxicitu než u původní sloučeniny, jsou tyto rozkladné produkty i způsob jejich vzniku předmětem intenzivního studia [4].

Z chemického hlediska rozdělujeme fungicidy do těchto skupin:

- sloučeniny mědi (anorganické sloučeniny na ochranu rostlin),
- sloučeniny rtuti (používají se ve formě organických sloučenin),
- anorganické sírné sloučeniny obsahující kov nebo síru, respektive jejich nekovové analogy,
- organické fungicidy.

Anorganické sloučeniny mědi a sírné přípravky se pokládají za fungicidy, jejichž rezidua jsou neškodná, když se používají za podmínek stanovených příslušnými metodikami [1].

2.5.1 Organické sloučeniny rtuti

Důležitou skupinu fungicidů tvoří organické sloučeniny rtuti. Většina těchto sloučenin patří do následujících tří skupin:

- alkylové sloučeniny (methylmerkuridikyandiamid),
- alkoxyalkylové sloučeniny,
- arylové sloučeniny (fenylmerkurichlorid, fenylmerkuriacetát).

Organické sloučeniny rtuti se používají na moření osiva a při prevenci růstu plísní na celulóze, a to při výrobě papíru. Methylrtuť vzniká v odpadních vodách obsahujících anorganickou rtuť a může se v koloběhu probíhajícím ve vodním ekosystému kumulovat. Methylrtuť je vysoce toxická a limitující při posuzování kontaminace rtutí.

Sloučeniny rtuti pronikají do organismu zejména prostřednictvím trávicí a dýchací soustavy. Rtuť je v jakékoliv formě protoplazmatický jed, přičemž se její organické sloučeniny více ukládají v játrech, ledvinách a mozku. Všechny sloučeniny rtuti mohou poškodit ledviny a nižší alkylové sloučeniny, zejména výpary rtuti a její organické soli poškozují centrální nervový systém [1].

2.5.2 Dithiokarbamidany

Fungicidní dithiokarbamidany se odvozují od kyseliny N,N-dimethyldithiokarbamidové (např. ferbam, ziram, tiram) a kyseliny ethylenbisdithiokarbamidové (např. zineb, maneb, mankozeb), resp. i od kyseliny 1,2-propylenbisdithiokarbamidové (např. propineb). V mnohých případech jde o polymerní komplexní sloučeniny kyselin s kovy.

Dithiokarbamidany se považují z hlediska akutního toxického účinku za nerizikové. Existují však důkazy o tom, že transformace struktury dithiokarbamidů mohou způsobit zvýšení toxicity. Zvláštní význam má výskyt ETU (ethylenthioamocovina), což je produkt metabolismu, který se tvoří v rostlinném a živočišném organismu. Patří mezi potenciálně tyreotoxické a karcinogenní látky [1].

Dithiokarbamidany se vyznačují silnými dráždivými i alergologickými vlastnostmi (nabam, zineb), některé z nich mohou za určitých podmínek zapříčinit neplodnost, případně působit teratogenně (zineb, ziram, tiram). Vybrané sloučeniny z této skupiny silně poškozují vnitřní orgány, například ledviny (ferbam) [2].

2.5.3 Organické sloučeniny cínu

Z této skupiny je nejvíce používán především trifenylcínacetát, který se používá hlavně na ochranu cukrové řepy, brambor a celeru. Z hlediska akutního toxického účinku je možné ho zařadit mezi toxické sloučeniny.

2.5.4 Ftalimidové deriváty

Ftalimidové deriváty jsou vynikající fungicidy používané především na ochranu vinné révy, kapustové zeleniny, jaderovin a okrasných rostlin. Mezi nejvýznamnější sloučeniny patří kaptan, polpet a kaptafol. Tyto sloučeniny ovlivňují nejvíce oxidačně-redukční procesy nebo s nimi spojený energetický metabolismus, což vede k poruchám buňkové regulace dýchání. Ftalimidovým derivátům se připisuje teratogenní působení v důsledku příbuznosti chemické struktury s talidomidem [1,2].

2.5.5 Benzimidazolové fungicidy

Tyto specifikované sloučeniny se zařazují do skupiny fungicidů se systematickým účinkem. Jedná se o chemické sloučeniny, které pronikají do rostlin a tam se následně

distribuuji. Proti klasickým fungicidům uplatňují tyto systémové fungicidy svůj účinek zevnitř rostliny, a proto umožňují takto rozsáhlou ochranu celé rostliny.

Přípravky, které se vesměs používají, mohou patřit do vícero skupin. Jedná se zejména o deriváty benzimidazolu, 1,4-oxatiiny, morfolinové a thiomocové deriváty, jakož i o estery kyseliny thiofosforečné. Nejdůležitějšími sloučeninami jsou benomyl, karbendazim a thiabendazol. Benomyl a karbendazim jsou vysoce účinné fungicidy, které se používají na ochranu obilnin, cukrové řepy, okurek, salátu, jahod, angreštu a jaderovin. Thiabendazol se uplatňuje v ochraně sadbových brambor. Vzhledem ke své stabilitě jsou benzimidazolové fungicidy v prostředí relativně perzistentní [1].

2.6 Herbicidy

Herbicidy se používají v zemědělství, zahrádkářství a lesním hospodářství, a to na boj proti plevelům. Potenciální ekologické problémy a zdravotní rizika z používání herbicidů nejsou zatím komplexně probírané.

Herbicidy se podle účinku na cílové organismy mohou dělit na:

- kontaktní – ničí rostlinu v důsledku bezprostředního kontaktu. Jejich účinek má vcelku rychlý charakter a plevele rychle odumírají. Při použití méně selektivních přípravků je třeba brát ohled na možnosti poškození pěstovaných rostlin.
- systematické – jsou schopné pronikat pletivou rostlin, do kterých jsou rozváděny prostřednictvím rostlinných šťáv [1,2].

2.6.1 Anorganické herbicidy

Do této skupiny patří sloučeniny, jejichž herbicidní účinky jsou známy od konce 19. století. Zástupci této skupiny, která ustupuje organickým herbicidům, jsou chlorečnan sodný a chlorečnan draselný. Používají se jako totální (neselektivní) herbicidy, které ničí celou vegetaci na nezemědělských půdách [1].

2.6.2 Organické herbicidy

Organické herbicidy můžeme rozdělit do několika skupin [1,2]:

2.6.2.1 Fenoxykyseliny

Zahrnují herbicidy s různým účinkem v závislosti na chemickém složení a způsobu používání.

Mezi nejvýznamnější patří deriváty kyseliny:

- fenoxycetové (např. 2,4-D; 2,4,5-T; MCPA),
- fenoxypropionové (dichloroprop, mekoprop - MCPP),
- benzoové (dicamba, 2,3,6-T).

Tyto herbicidy pronikají do organismu zejména perorálně a inhalací. Mohou vyvolávat individuální případy alergie, kožní vyrážky a podráždění oční sliznice. Z hlediska zdravotního rizika 2,4,5-T (teratogenní účinky na potkaních a myších) má velký význam průvodní nečistota 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD), která se nachází v uvedeném přípravku ve stopových množstvích.

2.6.2.2 Chlorované mastné kyseliny

Jsou to selektivní herbicidy a ničí plevel jednorázově. Protože se jedná o deriváty kyselin, účinkují velmi leptavě na pokožku a sliznici. Kromě toho mohou způsobit těžké poškození trávicí soustavy. Patří sem dalapon a trichloroacetová kyselina (TCA).

2.6.2.3 Fenolové herbicidy

Mezi ně patří pentachlorfenol (PCP) a z dinitrofenolů dinoseb (DNBP), DNOC, DNPP aj. Sloučeniny působí kontaktně na nadzemní části plevelů. Všechny se mohou použít i jako fungicidy, případně akaricidy a insekticidy. Dinitrofenoly blokují proces oxidační fosforylace a vyvolávají značné zvýšení teploty těla a zvýšenou výměnu látek.

2.6.2.4 Heterocyklické sloučeniny

Herbicidy zařazené do této skupiny obsahují heterocyklický dusík; jsou to zejména triazinové a triazolové deriváty. Zástupci jsou např. atrazin, simazin, prometryn, propazin a prometon. Mechanismus účinku těchto sloučenin spočívá převážně v inhibici fotosyntézy.

2.6.2.5 Substituované močoviny

Jde o sloučeniny totálních i selektivních herbicidů se systémovým účinkem. Herbicidní účinek spočívá v inhibici fotosyntézy. Hospodářsky významné sloučeniny jsou hlavně diuron a linuron.

2.6.2.6 Karbamidany a thiolkarbamidany

Hlavními zástupci této skupiny jsou především přípravky prolam (ICP), chlorprofan (CICP) a barban, z thiolkarbamidánů je to potom EPTC a trialat. Využívají se zejména na selektivní ničení jednoklíčných a dvojklíčných plevelů.

2.6.2.7 Dipyridyly

Jsou skupina kontaktních herbicidů ničících nadzemní části rostlin. V obchodních přípravcích se nachází ve formě kvartérních solí. Nejznámější představitelé této skupiny jsou diquat a paraquat. Obě tyto sloučeniny vykazují silné lokální účinky, dále poškození plic, které vede k dýchavičnosti, opuchlinám a fibróze. Smrt nastává selháním plic. Výše uvedené příznaky provází nekróza jater a ledvin, překrvení nadledvin a degenerační změny.

2.6.2.8 Ostatní herbicidy

Mezi další významné herbicidy lze zařadit skupinu anilidů, amidů, nitrilů, uracily a organofosforový herbicid glyfosát.

2.7 Fumiganty

Chemické fumiganty jsou plyny, případně těkavé kapaliny s poměrně malou molekulovou hmotností, jejichž těkavost umožňuje pronikání do ošetřovaného materiálu. Fumigace je důležitou metodou pro sterilizaci půdy a používá se při hubení hmyzu, hádátek, semen plevelů a hub, a to především ve sklenících. Při ošetřování skladovaných plodin je vrcholně důležité, aby fumigant nezanechával žádná toxická rezidua [3]. Protože požití těchto látek znamená vysoké pracovní riziko, je možné povolit práci pouze zkušenému personálu jen za nejprísnejších ochranných opatření. Účinek fumigantů závisí na koncentraci a délce expozice.

Absorpce a biologický účinek kolísají podle teploty, druhu chemické látky, struktury, složení potravy a obsahu vody [1].

Z fumigantů mají zvláštní význam:

- Kyanovodík – známá vysoce toxická a účinná látka. Protože se velmi rychle váže, je zapotřebí ošetřený substrát provzdušňovat tak dlouho, dokud jsou prokazatelné jeho zbytky. Kyanovodík je jediným fumigantem, pro který je stanovena přijatelná denní dávka pro člověka. Ta nemá být vyšší než $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

- Ethylenoxid – je vhodný na ničení škůdců, počínaje hmyzem, přes bakterie až po viry a fagocyty, nemá škodlivé účinky a neváže se na potraviny. Je však toxický pro semena a nesmí se proto používat k ošetření osiva. Pro sterilizaci je předpokladem minimální vlhkost fumigovaného produktu.
- Methylbromid – je široce využívaný nehořlavý fumigant vhodný k ošetřování půdy, skladovaného obilí a budov, je však vysoce toxický pro savce.
- Fosforovodík – z toxikologického hlediska se podobá kyanovodíku a používá se především na fumigaci obilí.
- Jiné – akrylonitril, chlorpikrin [1,3].

2.8 Metabolické a nemetabolické přeměny pesticidů

[1] Pesticidy při svém koloběhu vstupují do interakce s všudy přítomnými biologickými a biochemickými, fyzikálními a chemickými procesy v abiotickém i biotickém prostředí. Narušují tyto procesy a přitom samy podléhají přeměnám molekulové struktury. Mluvíme o transformacích metabolických (živočichové, rostliny, mikroorganismy) a nemetabolických (sluneční záření, teplo, voda vzduch, půda), které mohou v specifických případech vyvolávat tvorbu produktů s vyšší toxicitou, než měla původní sloučeniny, nebo její zánik rozkladem.

2.8.1 Metabolické přeměny

V metabolismu pesticidů rozeznáváme primární fázi, ve které nastává počáteční adaptace molekulové struktury příslušné sloučeniny vůči danému prostředí. Molekula se obvykle modifikuje na hydrofilnější strukturu. Po této fázi následuje obvykle fáze sekundární, ve které už modifikovaná molekula vstupuje svými hydrofilními funkčními skupinami (hydroxylovou, aminovou, karboxylovou nebo epoxidovou) do reakce s přístupnými sloučeninami biotického prostředí. Vznikají tzv. konjugáty, které pro jejich hydrofilní povahu mohou organismy vylučovat. V rostlinách zůstávají vázané a tvoří tzv. neextrahovatelná rezidua.

V primární fázi podléhá molekula pesticidu oxidačním procesům, katalyzovaným systémem nespecifických, vícefunkčních oxidáz mikrozomální frakce endoplazmatického retikula. Paralelně mohou probíhat i redukční procesy, katalyzované enzymy reduktáz, např. redukční dechlorace, transformace nitroskupiny na aminovou, procesy hydrolýzy nebo také štěpení aromatických jader.

V sekundární fázi metabolismu se tvoří konjugáty prostřednictvím různých reakcí, převážně substitucí funkční skupiny modifikované struktury pesticidu endogenním substrátem. Jedná se o glukuronidy (živočichové), sulfáty (hmyz, živočichové), glykosidy (rostliny, bakterie, měkkýši), glukosidy (hmyz); reakcí s glycinem vzniká kyselina hipurová (živočichové, hmyz). Další formou vylučování cizorodých chemických látek je konjugace glutationu s chemickými látkami, kterou katalyzuje nejméně 10 různých glutation S-transferáz. Při konjugaci se glutation spotřebovává přímou vazbou na molekulu cizorodé látky. Existují však specifické formy, kdy reakce s glutationem probíhá přímo, a to v počáteční fázi metabolické transformace, například v případě, když se katalyticky odštěpuje halogen nebo nitroskupina z aromatického jádra.

Zvláštní místo v biotickém prostředí má půda. Tvoří mezifázi mezi živými a neživými složkami našeho prostředí. Pesticidy se v tomto prostředí podrobují složitým chemickým a mikrobiologickým procesům. Není možné jednoznačně určit produkty metabolické a nemetabolické transformace přítomných reziduí pesticidů, protože mechanismy přeměn se navzájem prolínají.

Mezi početnými mikroorganismy, které se zúčastňují na transformaci relativně nejširšího výběru pesticidů, převládají následující typy: *Arthrobacter*, *Aspergillus*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Fusarium*, *Nocardia*, *Penicillium*, *Pseudomonas* a *Trichoderma*. Aktivita půdních mikroorganismů závisí na půdně klimatických podmínkách (teplota, vlhkost, obsah organické hmoty, obsah oxidů kovů apod.). Snižováním vlhkosti se všeobecně snižuje jejich aktivita, prodlužuje se doba perzistence pesticidu, a to jako následek zvyšování adsorpce na půdní částice.

2.8.2 Nemetabolické přeměny

Pod nemetabolickými (nebiologickými) přeměnami pesticidů rozumíme interakci specifických forem chemické struktury a systému probíhajících fyzikálních a chemických procesů, specifických pro danou složku prostředí. Tato interakce rozhoduje o chování a osudu pesticidu, který, kromě toho, že stárne, podléhá současně komplexnímu působení vzduchu, vody a jiných nukleofilů, dále vlivu různých povrchů a především účinkům světelného záření s vlnovou délkou pod 400 nm.

Je možné tedy očekávat, že významnou část transformací původní molekuly budou tvořit oxidační, redukční, hydrolytické a jiné nukleofilní reakce, dále určité eliminace a izomerie. Zdrojem potřebné energie je světelné záření a teplo zemského povrchu, přičemž voda může sloužit jako reakční prostředí nebo jako reagent. Atmosféra za součinnosti světla působí často jako fotochemická spalovna mnohých, často i nejstabilnějších perzistentních pesticidů.

Výskyt produktů fotochemické transformace pesticidů v reálných podmínkách nebyl dosud jednoznačně prokázán. Tyto produkty jsou většinou těžko rozlišitelné, na rozdíl od produktů jiných metabolických přeměn a velmi často také produktů metabolismu v biotickém prostředí.

3 MOŽNOSTI DEGRADACE PESTICIDŮ POMOCÍ TiO_2

Vzhledem ke skutečnosti, že mnoho toxických organických sloučenin je navrženo tak, aby byly chemicky stabilní, k řešení problému znečišťování životního prostředí se používá několik „tradičních“ metod jako například chlorace, ozonolýza, adsorpce uhlíku nebo stripování vzduchem. Naneštěstí, tyto metody mají i nedostatky, například použití toxických činidel v chloraci a ozonolýze nebo přenos problému znečištění z jedné fáze do druhé v případě adsorpce uhlíkem a vzduchového stipování. Na druhé straně existuje skupina alternativních metod, takzvaných pokročilých oxidačních procesů (AOP), která může snížit rostoucí problém znečištění životního prostředí, protože může zajistit téměř celkovou degradaci těchto toxických sloučenin [5, 8].

Heterogenní fotokatalýza patří mezi pokročilé oxidační procesy. Tento katalytický proces využívá polovodičové oxidy kovů ozařované světlem v UV oblasti. Základem fotokatalýzy jsou fotoexcitační schopnosti použitých polovodičů. Jedním z nejvýznamnějších fotokatalyzátorů je v současnosti oxid titaničitý. Tento kovový oxid je polovodič, který ke své aktivaci využívá ultrafialové záření o vlnové délce přibližně 365 nm [6].

Ukázalo se, že ve vodných roztocích v přítomnosti oxidu titaničitého a umělého nebo slunečního světla je fotokatalyticky oxidováno široké rozpětí látek organických sloučenin. Byla zdokumentována fotokatalytická mineralizace většiny důležitých tříd pesticidů ve vodě při osvětlení TiO_2 . Proces fotokatalytické oxidace poskytuje zajímavou cestu destrukce toxických a nebezpečných polutantů v rozsahu $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo několika $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Oproti tradičním metodám má proces TiO_2/UV mnoho důležitých výhod. V ideálním případě jsou konečnými produkty tohoto procesu oxid uhličitý, voda a anorganické minerální soli. Oxid titaničitý je obecně nejvíce uznávaným katalyzátorem na zničení pesticidů ve vodě. Na rozdíl od jiných polovodičů je netoxický, stabilní vůči fotokorozi, má nízkou cenu a je vhodný pro práci za použití slunečního světla jako zdroje energie. Při použití slunečního světla mohou být překonány časté nevýhody relativně vysokých nákladů na UV lampy a elektřinu.

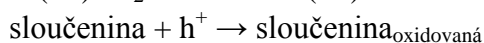
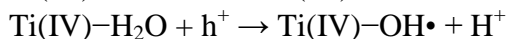
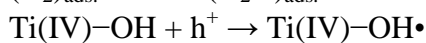
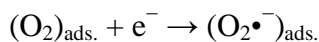
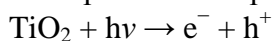
Při heterogenním fotokatalytickém čištění vzniká celá škála organických meziproduktů, které mohou být samy toxické a v některých případech perzistentnější než původní substrát, proto je nezbytná kontrola všech kroků přeměny, identifikování škodlivých přechodných produktů a porozumění a interpretace reakčních mechanismů [9].

3.1 Princip

První krok ve fotokatalytickém procesu se týká vzniku excitovaných částic osvětlením oxidu titaničitého světelnou energií větší než vazebná energie. Tyto částice se mohou buď znovu spojit, nebo přemístit k povrchu polovodiče, kde se může odehrávat několik redoxních reakcí. Organický materiál reaguje se vzniklými aktivními částicemi (oxidačními nebo redukčními činidly) závislými na jejich počátečním oxidačním stavu a povaze substituentů. Vzniklé radikály a další částice jsou dále oxidovány nebo redukovány.

Pokud je tedy vodný roztok TiO_2 ozářen světelnou energií vyšší než vazebná energie (např. 3,2 eV) elektron podstupuje z valenční vazby na kondukční (e^-) a zanechává za sebou volné místo neboli „díru“ ve valenční vazbě (h^+). Fotogenerované elektrony mohou redukovat organický materiál nebo reagovat s akceptory elektronů jako O_2 adsorbovaných na povrchu Ti(III) nebo rozpuštěných ve vodě a redukovat je na superoxidový radikálový aniont $\text{O}_2^{\bullet-}$. Fotogenerované díry mohou také oxidovat buď přímo organické molekuly, nebo OH^- ionty a molekuly H_2O adsorbované na povrchu TiO_2 na OH^\bullet radikály. Spolu s ostatními vysoce oxidovanými částicemi (peroxidové radikály) jsou odpovědné za heterogenní TiO_2 světelný

rozklad organických substrátů. Podle tohoto popisu mohou být vyjádřeny významné reakce na povrchu polovodičů způsobující degradaci pesticidů následovně:



Výsledný OH^{\bullet} radikál, který je velmi silným oxidačním činidlem (standardní redoxní potenciál (+2,8V)), může oxidovat většinu organických pesticidů na konečné minerální produkty [9].

3.2 Reakční kinetika

Rychlost destrukce různých organických kontaminantů při fotokatalytické oxidaci pomocí osvětleného TiO_2 se shoduje s Langmuir-Hinshelwoodovým (L-H) kinetickým modelem:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

kde r_0 je počáteční rychlost vymizení organické látky, C je koncentrace rozpuštěné látky, t čas iluminace, k_r limitní rychlostní konstanta reakce při maximálním pokrytí a K rovnovážná konstanta adsorpce organické látky na TiO_2 .

Pokud je počáteční koncentrace rozpuštěné látky nízká, rovnice může být zjednodušena na rovnici prvního řádu:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r K t = k_0 t \quad \text{nebo}$$

$$C_t = C_0 e^{-k_0 t}$$

Grafické znázornění $\ln C_0/C$ v závislosti na čase představuje přímku, jejíž sklon se po lineární regresi rovná rychlostní konstantě k_0 prvního řádu. Kinetika fotokatalytické oxidace může být ovlivněna některými fyzikálními parametry jako množství katalyzátoru, vlnová délka, teplota, tlak kyslíku a tok radiace [8,9].

3.3 Vybrané faktory ovlivňující rychlost degradace

3.3.1 Aktivita různých komerčních práškových TiO_2 fotokatalyzátorů

V procesu fotokatalýzy je důležitý i výběr fotokatalyzátoru. TiO_2 je dostupný v různých komerčních prášcích. Rozdíly ve fotokatalytické aktivitě jsou dány rozdíly v BET povrchu, nečistotami, nevhodným spojením v mřížce nebo hustotou hydroxylových skupin na povrchu katalyzátoru, protože ovlivňují chování adsorpce polutantů nebo přechodných molekul a dobu existence a rychlost rekombinace párů elektron-díra.

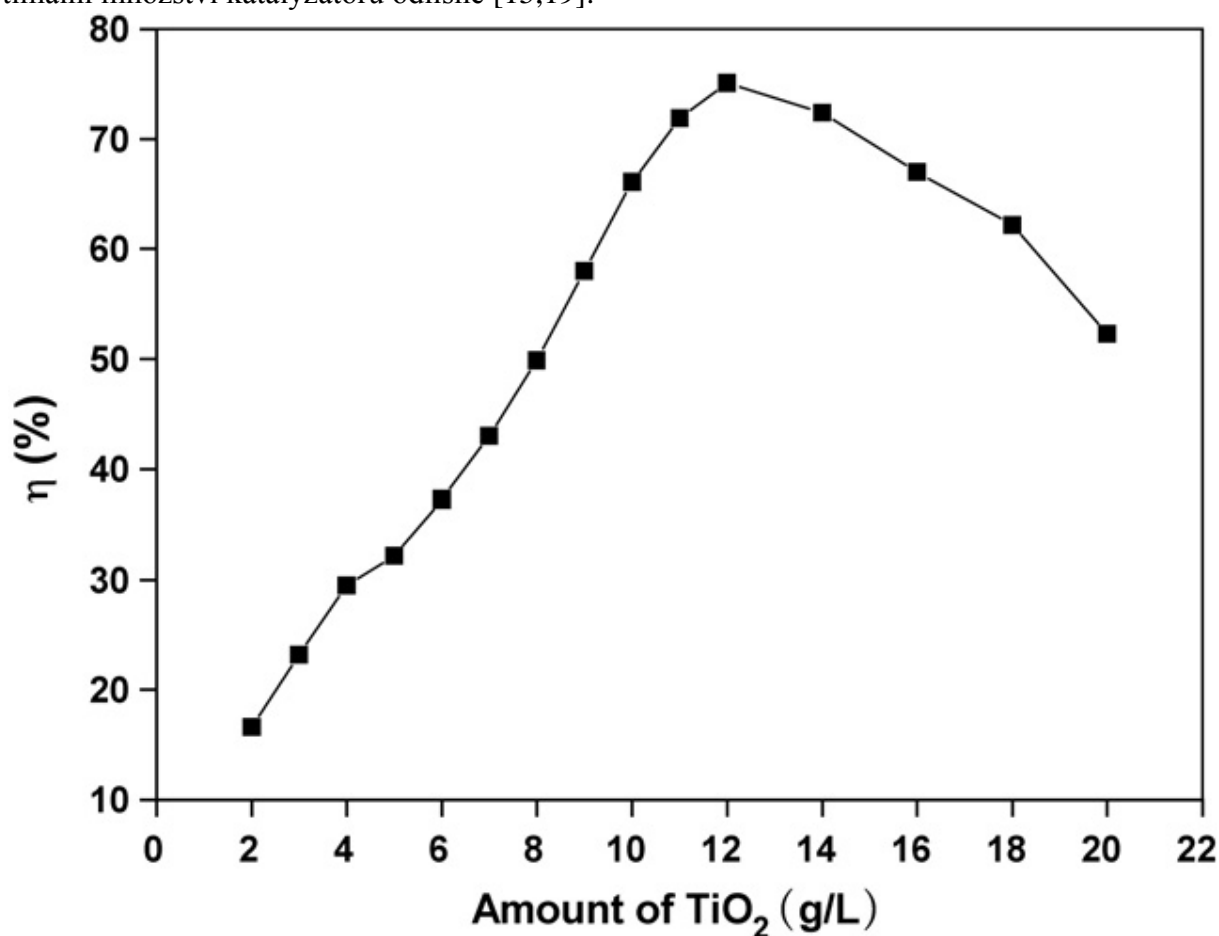
V systému suspenze se jako nejúčinnější materiál jeví Degussa P25, následuje Hombikat UV100, PC500 a nakonec TTP. Aktivita fotokatalyzátoru závisí také na typu polutantu [12,14].

Jako materiál vhodný pro přípravu částicových vrstev se zdají být prášky P25 a P90 vyrobené chloridovou technologií. Vrstvy tvořené těmito prášky jsou mechanicky nejodolnější ze všech připravených vrstev. Jejich nevýhodou je však významný pokles fotokatalytické aktivity oproti suspenzi. Nejlepší výsledky fotokatalytické degradace na vrstvách byly zaznamenány u materiálu AV-01. Vrstvy tvořené tímto materiálem mají ovšem horší mechanické vlastnosti [7].

3.3.2 Vliv množství fotokatalyzátoru

Pro odstranění pesticidů z odpadních vod tak, aby bylo ekonomické, je nezbytné najít optimální množství katalyzátoru. Vztah mezi fotodegradační účinností a koncentrací fotokatalyzátoru ukazuje obr. 1. Z prezentované závislosti je patrné, že do určité koncentrace roste fotodegradační účinnost rychle, avšak další zvyšování množství fotokatalyzátoru vede k jejímu poklesu.

Růst počtu částic TiO_2 zvyšuje počet absorbovaných fotonů a molekul pesticidu. Další růst koncentrace katalyzátoru však může mít za následek stínění a rozptyl světla. Nadměrné množství TiO_2 vede k neprůsvitnosti roztoku, což brání katalyzátoru být úplně osvětlen. Rozptyl a stínění snižují specifickou aktivitu katalyzátoru. Pro každý pesticid může být optimální množství katalyzátoru odlišné [15,19].



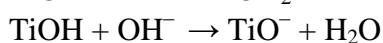
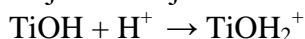
Obr. 1: Závislost účinnosti degradace na množství fotokatalyzátoru [15]

3.3.3 Vliv pH

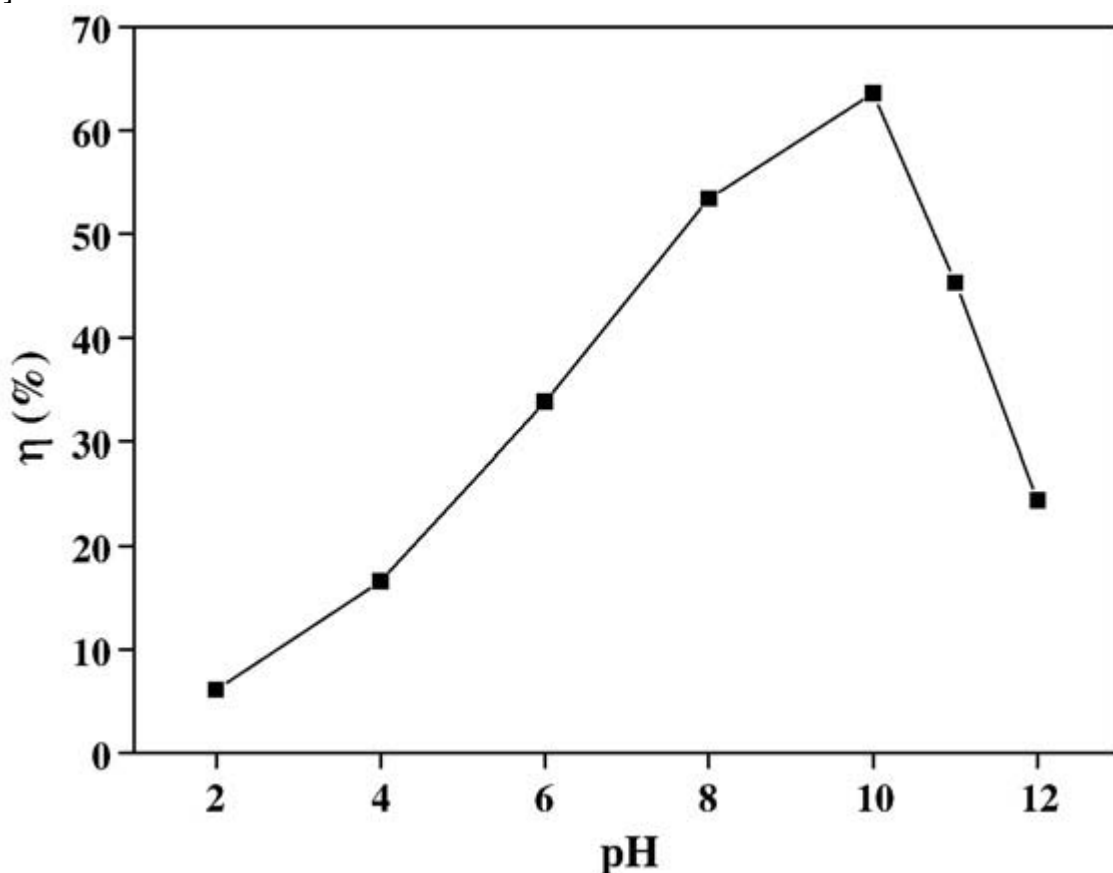
Hodnoty pH různých odpadních vod jsou odlišné a ovlivňují fotokatalytické reakce při odstraňování polutantů. V systému osvětlení TiO_2 se dopad pH na fotokatalytické reakce obecně přisuzuje povrchovému náboji TiO_2 . Hodnota nulového náboje TiO_2 je při pH 6,3. Při nižší hodnotě pH než 6,3 je povrch katalyzátoru nabitý kladně a při vyšších hodnotách záporně. Mezi povrchem katalyzátoru a organickou molekulou dochází k elektrostatickému přitahování nebo odpuzování, to závisí na iontové formě organické sloučeniny (aniontová nebo kationtová), čímž se fotodegradační účinnost zvyšuje anebo snižuje [17,19].

Vysvětlení dopadu pH na proces fotokatalýzy je velmi obtížné kvůli jeho mnohonásobným rolím jako je elektrostatické interakce mezi povrchem polovodiče, rozpuštěnými molekulami,

substrátem a nabitými radikály vzniklými během reakčního procesu. Ionizační stav povrchu TiO_2 může být protonován nebo deprotonován za kyselých resp. alkalických podmínek, jak ukazují následující rovnice:



Vyšší účinnost degradace v alkalickém prostředí může být přisouzena účinnějšímu vzniku hydroxylových radikálů pomocí TiO_2 s rostoucí koncentrací OH^- . Nicméně nad určitou koncentrací OH^- přítomných v roztoku vznikají nepříznivé elektrické síly, tj. dochází k odpuzování mezi negativně nabitým povrchem katalyzátoru a OH^- . Proto se při vyšším pH snižuje účinnost degradace. Dalším důvodem pro toto chování může být skutečnost, že pokud je koncentrace OH^- v roztoku vyšší, brání průniku UV světla dosáhnout povrch katalyzátoru [18].



Obr. 2: Závislost účinnosti degradace na pH[15]

3.3.4 Vliv elektronových příjemců

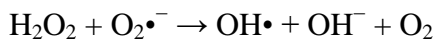
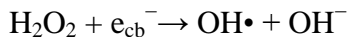
V systému TiO_2/UV je jeden praktický problém, a to nevyžádaná rekombinace párů elektron-díra, která je hlavním krokem plýtvání energie a vede k nízkému kvantovému výtěžku. Důležitou roli ve fotokatalýze tedy hraje zabránění rekombinaci páru elektron-díra. Neobyčejně účinným opatřením je přidání vhodného elektronového akceptoru nebo donoru do roztoku. Přidavek elektronového akceptoru zvyšuje degradační rychlost tím, že:

- 1) brání rekombinaci elektron-díra příjmem kondukčního elektronu;
- 2) zvyšuje koncentraci hydroxylových radikálů;
- 3) vytváří další oxidační částice, které urychlují účinnost přechodných produktů.

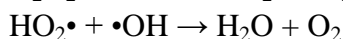
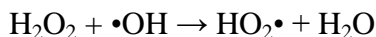
V reakcích heterogenní fotokatalýzy se jako elektronový akceptor obvykle používá molekulový kyslík. Přídavek oxidačních činidel do suspenze polovodiče dokáže zvýšit účinnost fotodegradace různých organických polutantů [14,15].

3.3.4.1 Peroxid vodíku H_2O_2

Peroxid vodíku vytváří OH radikály podle následujících rovnic:



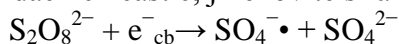
Nicméně při vysokých dávkách H_2O_2 přebytečné molekuly vytlačují cenné $OH\cdot$ a tvoří mnohem slabší oxidační činidlo $HO_2\cdot$.



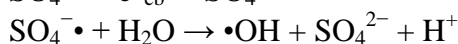
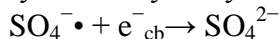
Dále může vysoká dávka peroxidu absorbovat a tlumit vyskytující se UV světlo dostupné pro proces fotokatalýzy. Celkové oxidační schopnost systému je silně omezena a rychlost degradace snížena [13,15,16].

3.3.4.2 Peroxodisíran draselný $K_2S_2O_8$

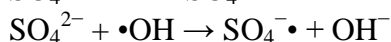
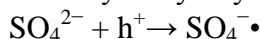
Reakční rychlost se zvyšuje díky snížení rekombinace páru elektron-díra a vzniku jiných oxidačních částic, jmenovitě síranových radikálových aniontů.



Síranový radikálový iont může reagovat s fotogenerovaným elektronem a s molekulou vody a tvoří hydroxy radikály:



Síranový radikálový anion je také velmi silné oxidační činidlo ($E^0=2,6$ eV) a účastní se procesu degradace. K inhibici reakce dojde při vysoké dávce $S_2O_8^{2-}$ kvůli zvýšení koncentrace SO_4^{2-} iontu. Nadbytek SO_4^{2-} iontů je absorbován na povrchu TiO_2 a snižuje katalytickou aktivitu. Současně reaguje nadbytek absorbovaných SO_4^{2-} iontů také s fotogenerovanými dírami a hydroxylovými radikály [15,19]:

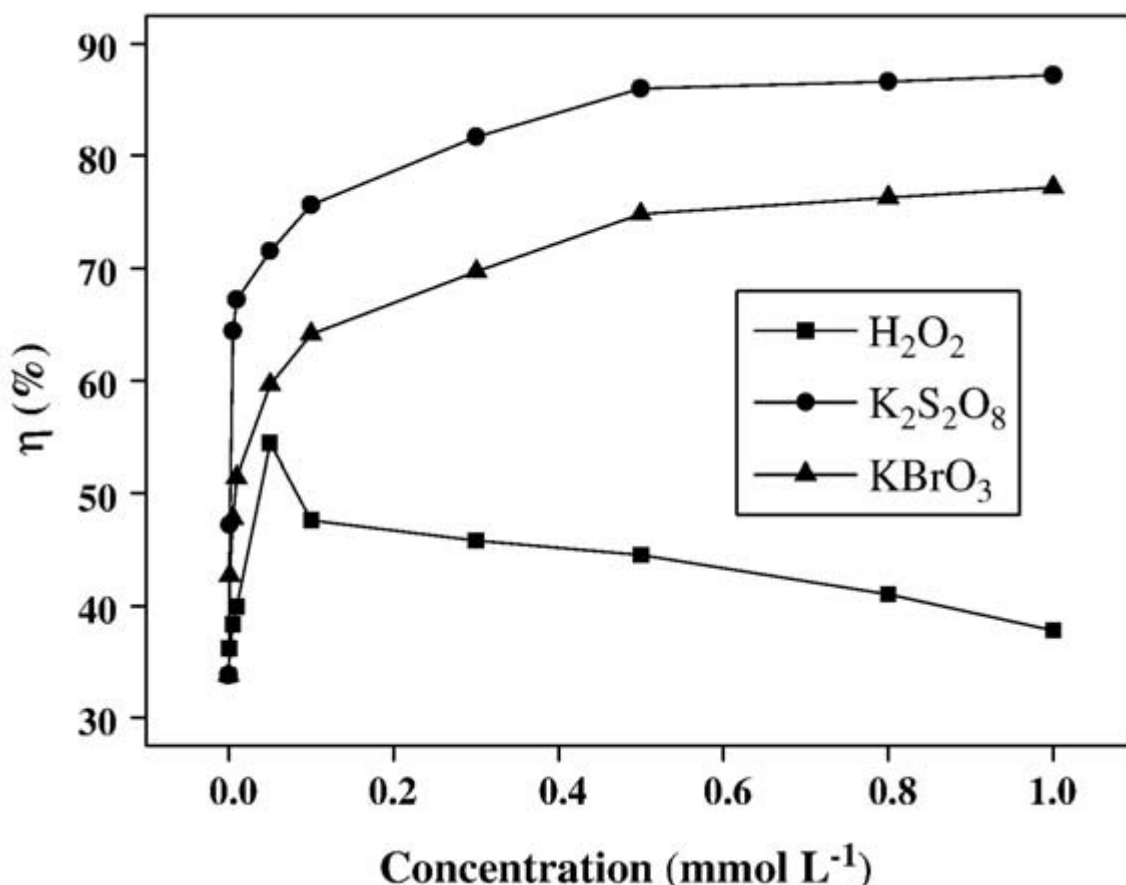


3.3.4.3 Bromičnan draselný $KBrO_3$

$KBrO_3$ je účinný elektronový akceptor, který se často používá ke zlepšení fotokatalytické rychlosti degradace. Fotodegradační účinnost je zvýšena díky reakci mezi ionty BrO_3^- a kondukčním vazebným elektronem, který snižuje rekombinaci elektronu-díry a prodlužuje čas existence fotogenerovaných děr.



Na druhou stranu probíhá nepatrný pokles fotodegradační účinnosti (obr. 3), protože adsorpce Br^- iontů na povrch TiO_2 snižuje fotokatalytickou aktivitu TiO_2 [15,19].

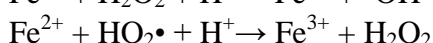
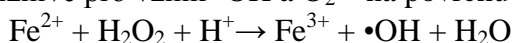


Obr. 3: Závislost účinnosti degradace na koncentraci elektronových příjemců [19]

3.3.5 Vliv iontů kovů

3.3.5.1 Fe^{3+}

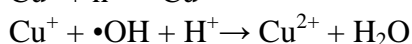
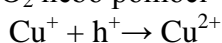
Pozitivně nabitý Fe^{3+} adsorbovaný na povrchu TiO_2 je snadno redukován zachycením elektronu ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$). Množství rekombinovaných párů elektron-díra proto klesá. To je příznivé pro vznik $\bullet OH$ a O_2^{2-} na povrchu TiO_2 . Současně probíhají následující reakce:



Nicméně pokud je koncentrace Fe^{3+} vyšší, ionty $Fe(OH)^{2+}$ pravděpodobně existují převážně jako monomerní železo(III)-hydroxy komplex, což je částice, která také absorbuje světlo [15,19].

3.3.5.2 Cu^{2+}

Cu^{2+} se chová jako akceptor elektronů ($Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$) a brání rekombinaci páru elektron díra, proto roste šance na vznik $\bullet OH$ a O_2^{2-} na povrchu TiO_2 . To je pro katalytické reakce výhodné. Pokud je ale koncentrace vyšší, fotokatalytická účinnost se snižuje. Může to být vysvětleno nízkým redukčním potenciálem páru Cu^{2+}/Cu^+ . Výsledkem je redukce Cu^{2+} iontů na Cu^+ , zatímco takto vzniklé Cu^+ jsou oxidovány fotogenerovanými dírami na povrchu částic TiO_2 nebo pomocí $\bullet OH$ podle následujících reakcí:



Cyklus tudíž nevyrábí žádný $\bullet\text{OH}$. Kromě toho způsobuje pokles v koncentraci $\bullet\text{OH}$ v systému fotokatalýzy [15,19].

3.3.5.3 Další ionty Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} a Ni^{2+}

Rozpuštěné ionty kovů se nachází v přírodních vodách a průmyslových odpadních vodách poměrně běžně. Přidáním malého množství Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} a Ni^{2+} nejsou pozorovány zřetelné dopady na fotokatalytickou účinnost [15,19].

3.4 Metody degradace pesticidů

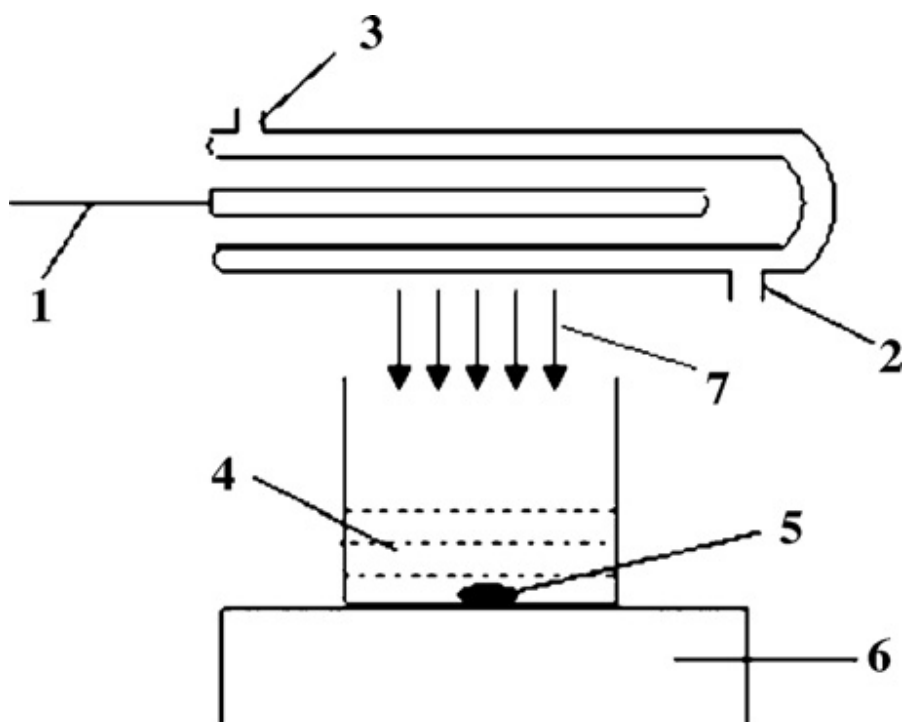
Metody degradace pesticidů mohou být rozděleny do dvou základních skupin. Buď jsou částice TiO_2 ve formě suspenze nebo jsou částice TiO_2 nanесeny v tenkých vrstvách na určité médium. Obě skupiny mají své výhody i nevýhody. Volné částice v suspenzi zajišťují větší reakční povrch, ale je nutný krok separace. Naproti tomu při použití TiO_2 ve formě vrstev separační krok odpadá, ale zmenšuje se specifický povrch a snižuje se adsorpce organických látek na katalyzátory.

3.4.1 Fotokatalytická přeměna pesticidů ve vodní suspenzi TiO_2

U této metody se provádí pokusy v reakční aparatuře, jejíž schematické znázornění je na obr. 4. Zařízení se skládá ze dvou částí. První je válcovitá křemenná trubice. V prázdné komoře válcovité trubky je uložena 375 W tlaková rtuťová lampa s maximálním zářením kolem 365 nm a voda protéká přes vnitřní prostor válcovité trubice. Díky neustálému chlazení je teplota reakčního roztoku udržována na přibližně 30 °C. Druhá část je otevřená kádinka o průměru 12 cm.

Na počátku pokusu je do kádinky nalit reakční roztok (objem 300 ml), který obsahuje reaktanty a fotokatalyzátor a k míchání roztoku je použito magnetické míchadlo. Vzdálenost mezi světelným zdrojem a povrchem reakčního roztoku je 11 cm. Intenzita UV záření na povrchu reakčního roztoku je kolem $18,3 \mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$. Intenzita je asi 6 krát větší než sluneční UV záření. Pro rozptýlení prášku fotokatalyzátoru je suspenze před iluminací ultrazvukově vibrována po dobu 20 min. Po iluminaci jsou odebírány vzorky (objem každého 5 ml) z reakční suspenze, centrifugovány při 7000 ot/min 20 min a filtrovány přes 0,2 μm filtr kvůli odstranění částic. Poté je filtrát analyzován. Za účelem zjištění reprodukovatelnosti výsledků jsou pro každé podmínky prováděny duplicitní série měření pro zprůměrování výsledků [15].

Při pokusu může být použit také reaktor z Pyrex skla, vybaveného magnetickým míchadlem, pláštěm s vodní cirkulací a otvorem pro přísun kyslíku. Roztok se nalije do reaktoru, je přidán katalyzátor a roztok je promícháván a probubláván molekulovým kyslíkem nejméně 15 min ve tmě, aby se ustanovila rovnováha systému. Hodnota nulového času se získá pomocí blank roztoku. Vzorky jsou odebírány v pravidelných časových intervalech a před analýzou jsou centrifugovány [13].



Obr. 4: Schematické znázornění reakční aparatury: (1) lampa; (2) vstup pro vodní chlazení; (3) výstup pro vodní chlazení; (4) reakční roztok; (5) míchací tělísko; (6) magnetické míchací zařízení; (7) světlo [15]

3.4.2 Fotoelektrokatalytická degradace použitím TiO_2/Ti elektrod

Oxid titaničitý je obvykle používán jako řídká suspenze jemných částic ve fotochemickém reaktoru. Tento přístup má výhodu v poměrně vysoké účinnosti čištění, jelikož řídká suspenze může poskytovat vysoký reakční povrch. Nicméně, závěrečné oddělení částic TiO_2 z čištěných odpadních vod je velmi obtížné. Jakákoliv snaha oddělit TiO_2 může vést k vysokým operačním nákladům a složitému systému čištění. Separačnímu kroku se vyhneme imobilizací částic TiO_2 na nosném materiálu. Kvůli omezení difúze organických látek na katalyzátory a zmenšení měrného povrchu katalyzátoru je pak pozorován pokles kvantové účinnosti. Tento problém se může řešit nanesením TiO_2 na elektronový vodič s kladným předpětím s připojením na vnější napětí ve vhodné fotoelektrochemické cele, takže je omezena rychlost rekombinace fotogenerovaných elektronových děr a rychlost reakcí na povrchu katalyzátoru stoupá (fotoelektrokatalytická oxidace).

Pro většinu fotoelektrokatalytických pokusů jsou na výrobu elektrod použity kousky titanu, které jsou leptány na pár sekund v směsi HF/HNO_3 (3:1) před důkladným umytím dvojnásobně destilovanou vodou. Procedura je několikrát opakována. Nanesení TiO_2 P25 na titanový substrát se děje ponořením do suspenze TiO_2 v methanolu asi na 2 s, sušením TiO_2/Ti v muflové peci na odstranění methanolu a procedurou spékání. Nakonec jsou pracovní elektrody připraveny žháním partikulárních částic TiO_2/Ti , aby byla zlepšena krystaličnost a adheze připraveného filmu. Místa na zadní straně elektrod jsou znovu vyleptána (na odstranění oxidů vzniklých při žhání) a na ně jsou přilepeny izolované Cu drátky stříbrným epoxidem. Kontakt, stejně jako celá zadní strana elektrod, je izolován epoxidovým lepidlem, aby byl odstraněn jeho přídavek k proudu za temna.

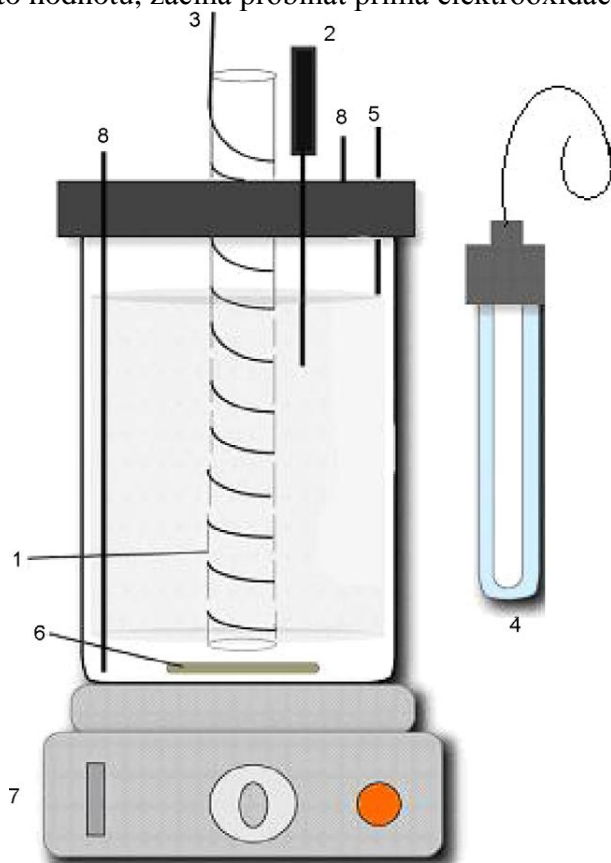
Elektrochemický reaktor pro většinu fotoelektrolýzních pokusů je ukázán na obr. 5. Skládá se z válcovité cely o objemu 500 cm^3 (průměr: 7,8 cm, výška: 14,8 cm) s odstranitelným

uzávěrem a přívodním a výstupním portem. 9 W UVA lampa je umístěna do válcovitého pouzdra z borokřemičitého skla a vložena do středu reaktoru. Světelná intenzita na místě povrchu TiO_2 elektrod byla změřena na $3,9 \text{ mW.cm}^{-2}$. TiO_2/Ti elektrody o specifickém povrchu 220 cm^2 jsou umístěny mezi válcovitý obal a vnitřní stěnu cely. Drátek z nerezavějící oceli je ovinutý kolem obalu a je použit jako protielektroda, zatímco Ag/AgCl elektroda vybavená solným můstkem je použita jako referenční elektroda. Fotoelektrochemický reaktor je umístěn do tmavé komory, aby se zabránilo interferencím z denního světla. Pokusy jsou prováděny při teplotě 25°C .

Fotokatalytické pokusy jsou opakovány, aby byla ověřena reprodukovatelnost experimentálních výsledků.

Degradace pesticidů fotoelektrokatalytickým postupem je efektivnější než pouze fotochemickým nebo fotokatalytickým. Použití kladného potenciálu předpětí na rozhraní TiO_2/Ti elektrolytu způsobuje potenciálový gradient v polovodičové vrstvě, který je schopný účinně udržovat fotogenerované jámy a elektrony oddělené. Následkem toho je snížena rekombinace el. nábojů fotogenerovaných nosičů, a proto je dostupný větší počet pozitivně nabitých děr na fotooxidaci H_2O nebo molekul pesticidů a různých přechodných produktů, které jsou adsorbovány na povrchu TiO_2 .

Napětí, při kterém je dosažena maximální rychlost degradace závisí na podmínkách použitých při syntéze fotoelektrod, ale nezdá se být vyšší než $+2 \text{ V}$. Pokud napětí překoná tuto hodnotu, začíná probíhat přímá elektrooxidace H_2O nebo pesticidu.



Obr. 5: Schéma fotoelektrokatalytického reaktoru: (1) válcovitý obal, do kterého je vložena lampa (4); (2) referenční Ag/AgCl elektroda; (3) protielektroda (drátek z nerezové oceli); (4) UVA lampa; (5) pracovní elektroda (TiO_2/Ti válec); (6) magnet; (7) magnetické míchací zařízení; (8) vstupní a výstupní otvory [8]

3.4.3 TiO₂, Ag/TiO₂ nanotrubičky

TiO₂ nanotrubičky jsou důležitou oblastí výzkumu kvůli jejich speciálním chemickým a fyzikálním charakteristikám včetně vysoké schopnosti výměny iontů, vysokému specifickému povrchu díky jejich mezo-porózní povaze, zvýšené konduktivitě protonů a relativní stabilitě. Tyto vícevrstvé nanotrubičky mají několik krystalických struktur jako H₂Ti₃O₇, H₂Ti₂O₄(OH)₂ a H₂Ti₄O₉·H₂O a používají se v senzorech vodíku, katalýze CO, fotokatalýze, iontové výměně a přípravě lithiových baterií.

Na přípravu TiO₂ nanotrubiček se používá hydrotermální metoda. 2,0 g TiO₂ nanočástic jsou přidány do 100 ml roztoku NaOH o koncentraci 10 mol·l⁻¹ a směs je refluxována po dobu 24 hodin při 140 °C. Po filtraci je bílý produkt čištěn 0,1 mol·l⁻¹ HCl a destilovanou vodou, dokud hodnota pH promývaného roztoku není nižší než 7. Následně jsou nanotrubičky sušeny při pokojové teplotě a kalcinovány při 300 °C po dobu jedné hodiny, aby byly odstraněny jakékoliv nečistoty na jejich povrchu. Nakonec byl získán produkt nanotrubiček s délkou 300-800 nm a průměrem 15-30 nm. Poté, co byly částice TiO₂ převedeny na nanotrubičky, BET povrch se zvětšil z 50 na 270 m²·g⁻¹.

Na výrobu Ag/TiO₂ nanotrubiček byl vybrán mikrovlnně asistovaný přístup. Ultrazvukem bylo promícháno 0,10 g TiO₂ nanotrubiček a 30 ml glykolu obsahujícího 4,0·10⁻⁴ mol KOH a vloženo do autoklávu potaženého teflonem. Do směsi bylo přidáno určité množství AgNO₃ a ta byla vystavena mikrovlnnému záření o vysoké intenzitě na 45 s. Po ochlazení byl výsledný prášek filtrován a sušen v peci.

Na přemístění suspenze do průtokového systému pro efektivnější fotokatalytickou degradaci je použito peristaltické čerpadlo. Zdrojem záření je 9 W UV lampa s hlavní vlnovou délkou 365 nm umístěná v černém boxu, abychom se vyhnuli záření z okolního prostředí. Po fotokatalýze je vzorek odstředěn a zbylé množství pesticidu je určeno pomocí fluorescenčního spektrometru.

Tabulka č. 1: Srovnání degradační aktivity různých katalyzátorů [10]

Katalyzátor	C/C ₀ (%)
Bez katalyzátoru	96,21
TiO ₂ částice	29,66
TiO ₂ -nanotrubičky (NTs)	54,30
0,2% Ag–TiO ₂ -NTs	38,62
0,4% Ag–TiO ₂ -NTs	32,55
0,6% Ag–TiO ₂ -NTs	28,21
0,8% Ag–TiO ₂ -NTs	12,09
1,0% Ag–TiO ₂ -NTs	26,97
2,0% Ag–TiO ₂ -NTs	37,58

Nižší degradační aktivita TiO₂ nanotrubiček (tabulka č. 1) je způsobena jejich nízkou krystalicitou, která by efektivně vyvíjela elektrony a vytvářela elektronové díry. Příměšený nános nanočástic Ag na povrchu nanotrubiček zlepšuje aktivitu degradace z následujících důvodů: a) zvyšuje specifický povrch, který by mohl zachytit fotogenerované elektrony a zabránit tak jejich rekombinaci a b) fotogenerované elektrony mohou být efektivně přemístěny k reaktantům díky dvourozměrné struktuře nanotrubiček TiO₂. Na druhé straně nadbytek množství Ag nanočástic může vést k rekombinaci elektronů a děr. Nános Ag na

nanotrubíčkách se může chovat jako místo, kde se hromadí elektrony, to může vyvolat elektrické pole, které přitahuje díry. Místa s nánosem Ag se tak stávají společnými centry pro vznik elektronů a děr místo center pro záchyt elektronů.

Výhodou tohoto systému oproti nanočásticím v suspenzi je fakt, že mohou být nanotrubíčky TiO_2 a Ag/TiO_2 odděleny z fotokatalytického média centrifugací dokonce za relativně nízké rotační rychlosti [10].

3.4.4 TiO_2 nanesený na silikagelu

Tento postup má několik výhod. Použití imobilizovaného TiO_2 vylučuje potřebu odfiltrovat fotokatalyzátor z čištěné vody, a proto je jednodušší a méně pracovně náročný. Kromě toho využívá UV světlo, které napodobuje sluneční záření ($\lambda < 390 \text{ nm}$) s ohledem na případné využití slunečního světla jako zdroje energie v procesu UV/ TiO_2 .

Fotokatalyzátory použité ve studii byly komerční HQC-22 TiO_2 . HQC-22 TiO_2 byl připraven použitím techniky sol-gel a skládá se ze 100% anatasu, který byl nanesený jako film na částice silikagelu (tloušťka filmu: 0 - 0,4 μm , maximální pokrytí TiO_2 : 75% w/w, velikost částic: 1,0 nm, povrch: 300 m^2/g).

Fotokatalytický reaktor se skládá z točité skleněné trubice naplněné katalyzátorem TiO_2 , která se vine kolem 6 W fluorescenční UV lampy s černým světlem. Dále zahrnuje 250 ml skleněnou nádobu, která slouží jako nádrž pro roztoky pesticidů. UV lampa vyzařuje světlo o vlnové délce kolem 365 nm s intenzitou 1,4 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vnější povrch komory fotoreaktoru je pokrytý vrstvou hliníku, aby se zabránilo ztrátám UV světla.

Fotoreaktor je také vybaven peristaltickým čerpadlem, které poskytuje neustálou cirkulaci roztoku pesticidu skrz aparaturu fotoreaktoru s průtokovou rychlostí 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Kyslík je přiváděn čerpadlem do nádrže pesticidů bubláním vzduchu rychlostí 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Všechny součásti aparatury fotoreaktoru jsou spojeny použitím chemicky odolných teflonových trubek.

Pesticidy jsou vedeny skrz fotoreaktor a ozařovány 2 hodiny. Fotokatalytické pokusy jsou prováděny při okolní teplotě $22\pm 2^\circ\text{C}$. Vzorky jsou na analýzu odebírány každých 15 min. Temné podmínky pokusu jsou provedeny následně stejným postupem, ale bez přítomnosti UV světla. Všechny pokusy jsou prováděny opakovaně k zajištění reprodukovatelnosti výsledků [11].

3.4.5 Porézní nanosilika (PNS) nesoucí TiO_2

TiO_2 je nanesen na materiály, jako jsou elektronové akceptory a adsorbenty, které poskytují dobré rozptýlení TiO_2 na jejich povrchu. Vysoká adsorpční kapacita nosiče pomáhá shromáždit polutanty v blízkém okolí povrchu TiO_2 . Proto přitahují velkou pozornost mezopórovité nanomateriály. Nano-strukturované anorganické materiály ukazují fascinující aplikace díky unikátním a užitečným elektronickým, optickým a magnetickým vlastnostem.

TiO_2/PNS katalyzátory jsou připraveny metodou solid state dispersion. Požadované množství TiO_2 je smícháno s PNS v ethanolu a roztok je důkladně promíchán. Pevný materiál je žihán při 450 $^\circ\text{C}$ 5 hodin.

Před provedením pokusu za světla jsou provedeny temné (adsorpční) pokusy. Roztok se míchá 60 min pro lepší adsorpci pesticidů na povrch katalyzátoru. Pro pokusy za světla je roztok pesticidu dán do otevřeného skleněného reaktoru s určitým množstvím fotokatalyzátoru. Roztok suspenze je za stálého míchání osvětlen jasným slunečním světlem. Vzorky pro analýzu jsou v pravidelných časových intervalech odebírány a filtrovány přes filtry (0,2 μm).

Nanesení TiO_2 na PNS nosič ovlivňuje fotokatalytickou účinnost degradace polutantů. Je potřeba optimalizovat nános TiO_2 na nosiči. Snížení aktivity při vysoké dávce TiO_2 je vysvětleno špatnou adsorpční kapacitou nosiče, kvůli jeho ucpání titanem, dále zákalem roztoku, který brání průniku světla do roztoku, rychlejší rekombinací elektronů a děr z excitovaných TiO_2 částic, které nejsou v blízkosti povrchu nosiče.

TiO_2 systém na nosiči vykazuje vyšší rychlost degradace než samotný TiO_2 . Je to díky synergistickému efektu adsorpce pesticidu na porézní materiál, který usnadňuje degradaci bez ovlivnění fotokatalytických vlastností TiO_2 . Dobré rozptýlení fotoaktivního TiO_2 vede k přítomnosti většího počtu aktivních míst poblíž adsorbovaných molekul pesticidu, a to vede k rychlejší degradaci [20].

3.4.6 Tenká vrstva nanočástic TiO_2 na skle a na celulóзовém vláknu

V této metodě jsou nanočástice TiO_2 naneseny v tenké vrstvě na sklíčko. Skleněná destička pokrytá nano- TiO_2 ukazuje vyšší degradační přeměnu pesticidů než vodní suspenze. Za stejných podmínek trvá degradace např. dicofolu 20 min na filmu nano- TiO_2 částic, zatímco u vodní suspenze trvá 120 min.

Fotokatalytická degradace na filmu nano- TiO_2 je provedena za osvětlení 400 W nízkotlakou rtuťovou lampou s typickou vlnovou délkou 365 nm. Vzdálenost mezi lampou a filmem je 20 cm. Pokusy se provádí za okolní teploty, chladicí systém s proudící vodou ochlazuje reaktor na teplotu 20 ± 1 °C.

Nano- TiO_2 film se připravuje ponořením sklíčka do suspenze nano- TiO_2 . Sklíčko je sušeno na vzduchu a pak podruhé ponořeno do stejného roztoku. Na povrch filmu je pak nepipetováno 20 g pesticidu. Proces fotokatalýzy začíná, jakmile je ze vzorku pesticidu kompletně odpařeno rozpouštědlo. Pro úplnou extrakci zbytku pesticidu je TiO_2 film po osvětlení ponořen do rozpouštědla acetonu na 30 min. Proces fotokatalýzy je proveden dvakrát a získaná data jsou zprůměrována.

S vyšším počtem adsorpcí nano- TiO_2 částic na sklíčko fotokatalytická účinnost obecně stoupá. Nicméně pokud je zvolena příliš vysoká koncentrace suspenze nano- TiO_2 , film se stává nestabilním, protože nano- TiO_2 částice mohou lehce vypadávat z filmu. Tím se snižuje účinnost degradace [24].

Další metodou je nanesení TiO_2 na celulóзовé vlákno. Netkaný papír (přírodní celulóзовé vlákno, tloušťka 2 mm) byl potažený titanem PC-500 s použitím pojiva. Jako pojivo sloužila vodní disperze koloidního SiO_2 . Celulóзовé vlákno bylo potaženo směsí TiO_2 a SiO_2 (hmotnostní poměr $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 1$) použitím lepícího stroje. Povrchový nános TiO_2 byl po promytí $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

Fotokatalytický pokus byl proveden ve válcovitém sériovém reaktoru (objem: 4 l, průměr: 18 cm). Roztoky komerčních pesticidů byly osvětleny ve stupňovém reaktoru, kdy tekutina stéká na stupně pokryté fotokatalytickým médiem ve formě tenkého filmu [22].

3.4.7 Dutá zrníčka pokrytá vrstvou $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$

Jeden z problémů při použití fotokatalytické technologie polovodiče TiO_2 pro čištění průmyslových odpadních vod je separace kapaliny a pevné látky - katalyzátoru.

V tomto případě je fotokatalyzátor připraven pomocí dutých skleněných mikrozrnek jako nosiče a tetraisopropoxidu titaničitého $[\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]$ a ethyl silikátu. Pokud je hustota $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ zrníček nižší než $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, mohou plavat na vodní hladině a přímo přijímat sluneční světlo. Zároveň se vyhneme potřebě filtrace polovodičového prášku.

Příprava $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ zrníček probíhá podle následujícího postupu: Roztok tetraisopropoxidu titaničitého a ethyl silikátu je rychle promícháván v nádobě s vodou při pokojové teplotě. Sraženina hydroxidu je peptizována přiměřeným množstvím HNO_3 do vzniku vysoce disperzního stabilního koloidního roztoku. Dutá skleněná mikrozrníčka jsou ponořena do roztoku koloidu na asi 5 min za stálého míchání a pak jsou z něho odstraněna. Proces je opakován 3x. Nakonec jsou koloidní zrníčka sušena při pokojové teplotě v bezprašném prostředí před čištěním žářem.

Pokusy jsou prováděny v otevřených kádinkách o průměru 20 cm. Kyslík je přiváděn do reakčního roztoku přes vstup plynu na straně kádinky. Průměrná intenzita slunečního záření (vlnová délka v rozpětí 290 - 400 nm) je kolem $286 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Teplota reakčního roztoku je přibližně 33°C . Po osvětlení, když zrnka $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ plavou na hladině reakčního roztoku, jsou k analýze odebírány poměrné vzorky roztoku (objem každého 5 ml). Zrníčka fotokatalyzátoru $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ jsou během procesu opakovaně používána [21].

3.4.8 Zeolity s vrstvou TiO_2

Fotokatalytická účinnost TiO_2 je významně ovlivněna krystalovou strukturou, velikostí částic a pórovitostí. Jedna ze strategií na zlepšení fotokatalytické účinnosti je zvýšit měrný povrch katalyzátoru. Připevnění částic TiO_2 o velkém měrném povrchu na inertní nosič zjednoduší získání oxidu titaničitého zpět z čištěné odpadní vody. Bylo zkoumáno připevnění TiO_2 na skleněné lůžko, optická vlákna a plátky nerezavějící oceli. Naneštětí je fotokatalytická účinnost imobilizovaného TiO_2 často nižší než u suspendovaných částic TiO_2 .

Alternativní cesta pro nanesení jemného TiO_2 na porézní materiály o velké velikosti částic byla prozkoumána použitím silikagelu, aktivního uhlí, písku, jílu a zeolitů. Mezi nosiči se zdají být nejvhodnější zeolity. Dřívější bádání ukazují, že mezi zeolity vykazují nejvyšší fotoaktivitu zeolity s nízkým poměrem Si/Al v systému a relativně velkým rozměrem pórů.

Příprava zeolitů pokrytých oxidem titaničitým probíhá takto: Sodíková forma zeolitů je převedena na vodíkovou formu iontovou výměnou s roztokem dusičnanu amonného a následnou kalcinací při 550°C . Výsledná vodíková forma zeolitů je označena HY, H β a H-ZSM-5. Katalyzátory jsou připraveny mícháním zeolitu s předepsaným množstvím TiO_2 v acetonu do vzniku nánosu v rozmezí mezi 0,5 a 5 hm%. Po míchání jsou vzorky zfiltrvány, sušeny při teplotě 110°C a nakonec kalcinovány při 400°C po dobu 6 h.

Válcovitý fotochemický reaktor o rozměrech 30 cm x 3 cm (výška x průměr) je vybaven sestavou pro vodní cirkulaci, aby udržoval teplotu v rozmezí $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Záření zajišťují nízkotlaké rtuťové lampy umístěné v pouzdru s odrazovým sklem pokrytým hliníkem ve vzdálenosti 6,5 cm od reaktoru. Lampy emitují UV záření převážně o vlnové délce 254 nm. Sestava reaktoru je kryta hliníkovou fólií a černou tkaninou, aby se zabránilo úniku UV světla. Do roztoku pesticidu jsou přidány katalyzátory a výsledná suspenze je míchána 30 min pro dosažení rovnováhy, následně je roztok ozářen UV lampou, aby proběhla degradace. Poměrné vzorky jsou odebírány v určitých časových intervalech a po centrifugaci a filtraci, kvůli odstranění titanových částic, jsou analyzovány.

Adsorpční studie byly nejprve provedeny na zeolitech HY, H β , H-ZSM-5. Výsledky ukazují vyšší adsorpci pesticidu na H β . Nižší adsorpční schopnost HY a HZSM-5 ve srovnání s H β je přisouzena vyšší hydrofilní povaze HY a nižšímu měrnému povrchu H-ZSM-5.

Se zvětšujícím se nánosem TiO_2 na nosiči se zvyšuje rychlost degradace až do 3 hm%. Vyšší adsorpční kapacita naneseného TiO_2 vede k vyšší koncentraci pesticidu kolem částic TiO_2 , které zlepšují možnost útoku fotogenerovaných aktivních částic na molekuly pesticidu. Rozptýlení TiO_2 na H β zeolitech brání ve shlukování částic a rozptýlení světla. Navíc dobrá

disperze vede k přítomnosti většího počtu aktivních míst blízko adsorbovaných molekul pesticidu a tím k jeho rychlejší degradaci. Silné elektrické pole přítomné v soustavě zeolitů může účinně oddělit elektrony a díry vznikající během světelné excitace titanu a může zlepšit fotonickou účinnost.

Oproti tomu nánosem TiO_2 větším než 3 hm% rychlost degradace klesá. To se přisuzuje rozptylu světla. Kromě toho při vyšším procentu pokrytí nemohou být excitované částice v blízkosti povrchu zeolitu a nastává rekombinace generovaných elektronů a děr, která snižuje rychlost degradace.

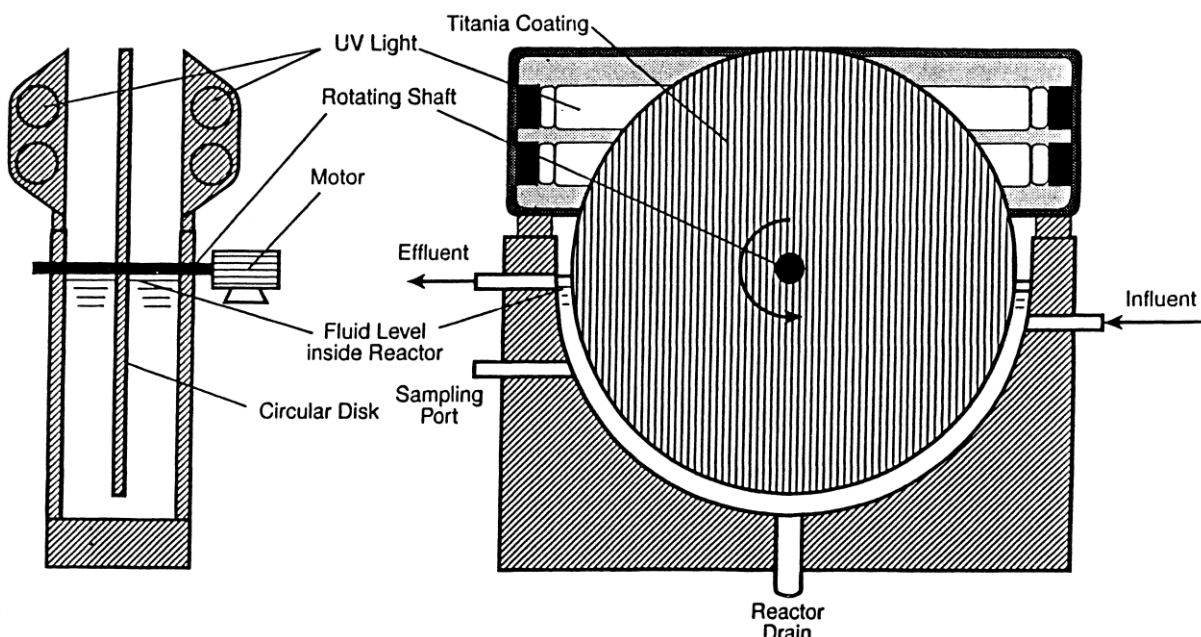
Rychlost degradace tak může být zlepšena samotným optimálním nánosem TiO_2 [25].

3.4.9 Rotační diskový reaktor

Použití rotačního diskového fotokatalytického reaktoru (RDPR) má několik výhod. Odpadá požadavek na filtraci odpadních vod, katalyzátor je imobilizován, světlo prochází jenom přes tenký film kapaliny, takže nedochází k jeho absorpci. Mimoto v nepřetržitém chodu není zdržení kapaliny na disku a tloušťka filmu kapaliny řízeno průtokovou rychlostí, ale mohou být nezávisle řízeny úhlovou rychlostí disku. Plášť reaktoru je vyroben z polyvinylchloridu (PVC) zatímco rotační disk je vyroben z nerezavějící oceli (obr. 6). Nádoba reaktoru obsahující kontaminovanou vodu je polokruhového tvaru s otvorem širokým 5,2 cm a objemem 5 l. Částice TiO_2 katalyzátoru jsou připevněny na povrch rotačního disku použitím UV odolného adheziva. TiO_2 disk rotuje uvnitř reakční nádoby.

UV záření zajišťují čtyři 15 W UV trubice emitující převážně záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě $1100 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Trubice jsou umístěné horizontálně ve vzdálenosti 12 cm z každého místa rotačního disku a osvětlují obě horní polokruhové části rotačního disku.

V tomto typu reaktoru se fotokatalytické reakce odehrávají v tenkém filmu kapaliny naneseném na horní polokruhové části disku vystavené UV záření. Během rotace pokrývá disk vynořující se z reakční nádoby nový film kapaliny, který je před tím, než se vrátí do reakční nádoby, vystavený vzduchu a UV radiaci. Během UV záření jsou k analýze odebírány v určených časových intervalech vzorky 20 ml z reakčního roztoku [23].



Obr. 6: Schéma rotačního diskového fotokatalytického reaktoru [23]

3.5 Sledování kinetiky degradace

K posouzení účinnosti systémů navržených na oxidaci různých druhů polutantů je vyžadována znalost kinetiky. Běh fotooxidace je sledován měřením koncentrace pesticidů použitím těchto analytických postupů: přímým vodním vstřikováním (DAI), extrakcí kapalina-kapalina (LLE), extrakcí tuhou fází (SPE) nebo mikroextrakcí tuhou fází (SPME) zkombinovanými s plynovou nebo kapalinovou chromatografií. Zatímco všechny tyto metody těží z dobré správnosti a přesnosti, LLE je často používána pro běžnou analýzu rychlosti degradace, protože je to jednoduchá, rychlá a spolehlivá metoda. LLE je také nejlevnější metodou s nízkou spotřebou rozpouštědla a bez potřeby specializovaných materiálů a přístrojové techniky. Kromě toho je LLE vhodná pro analýzu suspenze, zatímco DAI a SPME jsou vhodné jen pro jednofázový vzorek.

SPE se používá v menším rozsahu kvůli vyšším nákladům a většímu počtu potřebných kroků postupu (úprava, extrakce a propírání disku).

Ve většině případů se volí metoda DAI následovaná kapalinovou chromatografií a je obzvláště vhodná pro polární nebo teplotně-nestabilní sloučeniny, protože dovoluje přímé vstřikování vzorku vody na analytickou kolonu. Jinak byla kinetika destrukce také monitorována pomocí průtokové injekční analýzy (flow-injection analysis, FIA) nebo pro aromatické pesticidy UV spektrofotometrií [9].

3.6 Celková mineralizace, analýza konečných produktů

Stupeň mineralizace dosažený během fotokatalytického čištění je obvykle určován vznikem CO_2 a anorganických iontů.

U chlorovaných molekul jsou Cl^- ionty snadno uvolňovány do roztoku a jsou prvními z iontů objevujících se během fotokatalytické degradace. To může být zajímavé u procesu, kde by mohla být fotokatalýza spojena s biologickým čištěním, které obvykle není účinné pro chlorované sloučeniny. Molekuly obsahující dusík jsou mineralizovány na NH_4^+ a ve většině případů na NO_3^- . Amonné ionty jsou relativně stabilní a poměr závisí hlavně na počátečním oxidačním stupni dusíku a čase ozáření. Pesticidy obsahující atomy síry jsou mineralizovány na síranové ionty. Organofosforové pesticidy tvoří fosforečnanové ionty, ale v použitém rozsahu pH zůstávají adsorbované na TiO_2 . Tato silná adsorpce částečně tlumí reakční rychlost, která ale zůstává přijatelná. Obecně, malý dopad na kinetiku reakce mají dusičnanové anionty, zatímco chloridové, síranové a fosforečnanové ionty, zvláště v koncentracích vyšších než $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, mohou snížit rychlost o 20 - 70 % kvůli kompetitivní adsorpci na fotoaktivovaných reakčních místech [9].

Vznik CO_2 je sledován použitím headspace plynové chromatografie s TCD detektorem pro analýzu plynné fáze ozářené cely po okyselení roztoku kyselinou sírovou. Kalibrační křivky jsou získány analýzou standardních roztoků Na_2CO_3 . Slepé vzorky získané dlouhotrvajícím ozařováním byly použity na korekci v měření CO_2 .

Další metoda na stanovení kinetiky vzniku CO_2 je popsána Chemseddinem a Boehmem. Tato metoda se skládá z propláchnutí vzniklého CO_2 kyslíkem do láhve obsahující roztok $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Následně je změřena vodivost roztoku. Sraženiny CO_2 jako BaCO_3 snižují iontovou vodivost ve vodě. Vznik CO_2 může být také sledován měřením růstu vodivosti ultračisté vody konduktometrem. Nakonec může být koncentrace CO_2 stanovena využitím titrace s použitím fenolftaleinu jako indikátoru. Jsou upřednostňovány první dvě metody, protože jsou citlivější, mohou být snadno automatizovány a CO_2 je měřen online.

Nicméně monitoring anorganických iontů a CO_2 poskytuje pouze souhrnný přehled o dobré funkci čištění, ale neposkytuje informace skutečného rozkladu kontaminantu.

V takovém případě se používá na sledování mineralizace pesticidů stanovení celkového organického uhlíku (TOC) anebo měření chemické spotřeby kyslíku (COD) nebo biochemické spotřeby kyslíku (BOD) ozářeného roztoku.

Anorganické ionty jsou obvykle stanoveny iontovou chromatografií s využitím supresoru nebo iontově selektivními elektrodami. Chloridové ionty mohou být také sledovány potenciometrickou titrací použitím stříbrných elektrod. Amonný ion je také stanovován spektrofotometricky při 690 nm použitím metody indofenolové modři. Fosforečnanové ionty mohou být stanoveny použitím kolorimetrických metod založených na reakci fosfomolybdenové modři [9].

3.7 Stanovení meziproduktů

Cenově efektivní čištění, kdy by byla provedena úplná mineralizace pesticidů, není obvykle uskutečnitelné a v procesu fotokatalytické degradace nevyhnutelně vznikají vedlejších produkty. Tyto produkty je potřeba určit, aby

- 1) se zjistilo, které konkrétní sloučeniny se objeví v odpadních vodách,
- 2) se zvětšovaly naše znalosti ohledně drah degradace, aby bylo odhaleno, který krok je rozhodující pro souhrnnou reakci procesu.

Identifikace vedlejších produktů je klíčem pro maximalizaci účinnosti celého procesu.

Pro přesnou a spolehlivou analýzu jsou stopové deriváty pesticidů upravovány různými postupy. Účinné je použití nových SPE sorbentů v kombinaci s GC-ECD, NPD a GC-MS nástroji. Nedávno byla použita SPME, v modelu přímé a headspace extrakce, která je novým slibným analytickým nástrojem na stanovení kinetiky a zjištění přechodných produktů. Obzvláště headspace metoda je vhodnější pro volatilní nebo semivolatilní meziprodukty. Na druhé straně, sloučeniny s krátkým alifatickým řetězcem nebo další polární sloučeniny jako organické kyseliny nemohou být vůbec izolovány a vzorky čištěných vod musí být použity přímo pro jejich analýzu. Kvůli tomuto nabývají významu ve fotokatalytickém čištění LC-MS techniky [9].

3.8 Dráhy fotokatalytické degradace

3.8.1 s-Triazinové a sulfonylmočové herbicidy

Dráhy přeměn s-triazinů zahrnují nahrazení substituentu v poloze 2, oxidaci postranního alkylového řetězce a déle dealkylaci a deaminaci. Redukční cesty degradace vedou k dehalogenovaným s-triazinům. Analýzou byly identifikovány různé meziprodukty, hydroxylované a dealkylované deriváty, úplná mineralizace však není pozorována, běžnými konečnými produkty jsou ammelin, ammolid a kyanurová kyselina (tabulka č. 2).

Oxidací postranních řetězců vznikají acetamidové a dealkylované deriváty. Dále probíhá hydrolýza substituentu v poloze 2 a nahrazení aminoskupiny hydroxylovou skupinou, vedoucí ke vzniku kyanurové kyseliny. Dealkylační mechanismus se řídí Kolbeho dekarboxylační cestou přes vznik odpovídajícího alkoholu, aldehydu a derivátu kyseliny. Ačkoliv vymizení počátečních sloučenin je velmi rychlé, vznik konečných produktů může vyžadovat relativně dlouhý čas ozáření. Zejména substituce aminoskupin navázaných na triazinový kruh hydroxy skupinami je velmi pomalý proces.

U sulfonylmočovin se rozlišují tři skupiny fotoproduktů: první pochází z útoku $\text{OH}\cdot$ na aromatický kruh vedoucí k hydroxylaci benzenového jádra. Hydroxylované aromáty jsou snadněji oxidovány než původní sloučeniny a reakce rychle pokračuje další hydroxylací a otevřením kruhu. Druhá skupina produktů vychází z různých štěpení sulfonylmočové funkční

skupiny vedoucí k různým sloučeninám obsahující triazinový kruh. Nakonec třetí skupina produktů odpovídá cestě fotokatalytické degradace vedlejších produktů s-triazinů, konečnými produkty jako v případě s-triazinových herbicidů jsou ammelid a kyanurová kyselina. Degradace alifatické i aromatické skupiny vede ke vzniku méně nebo více oxidovaných metabolických molekul, jako jsou krátké karboxylové kyseliny (mravenčí, octová a šťavelová) [9].

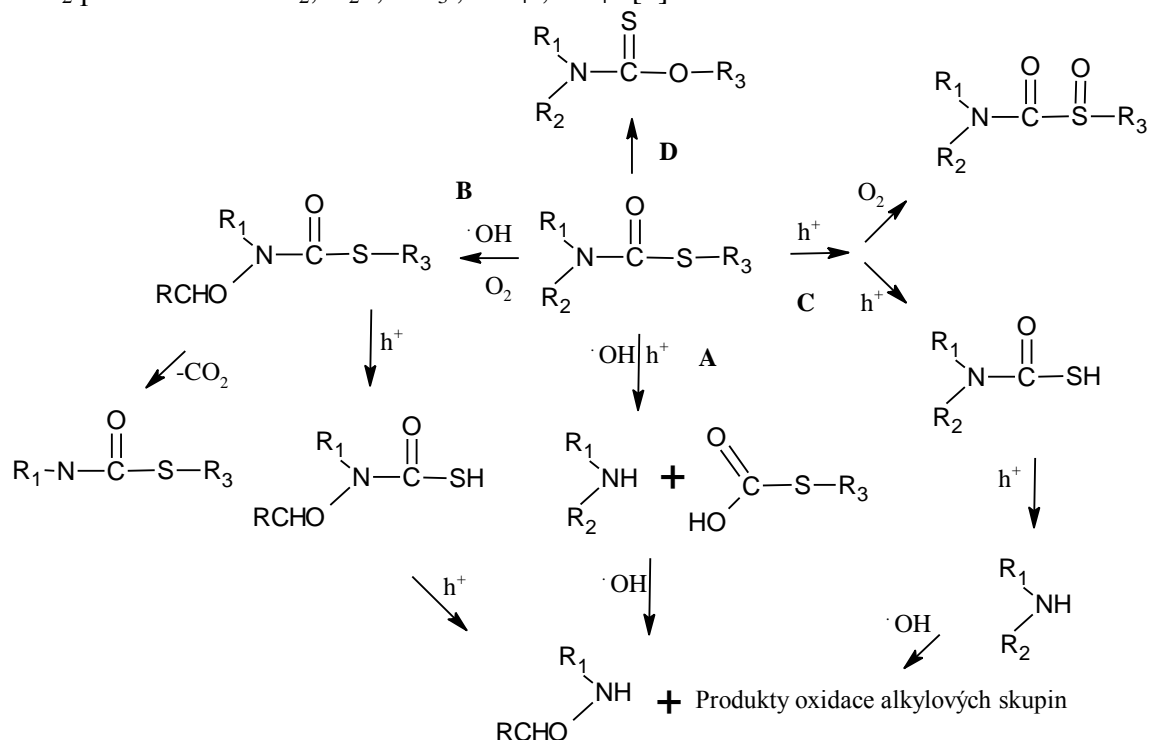
3.8.2 Anilidové a amidové herbicidy

I zde se degradované látky účastní různých drah degradace. Jedna je založena na dechloraci kladnými vakancemi nebo solvátovanými elektrony a vznikají hydroxy nebo alifatické deriváty. Druhá cesta zahrnuje přerušení amidové vazby nebo N-C vazby pomocí ionizace dusíku kladnými vakancemi resp. hydroxylace kruhu. A nakonec třetí možná cesta degradace byla založena na odstranění vodíku hydroxy radikály nebo pozitivními dírami, následovaná adicí kyslíku na alkylový radikál a rozkladem vzniklého peroxy radikálu. Mineralizace této skupiny herbicidů přináší Cl^- , H^+ , CO_2 , NO_3^- [9].

3.8.3 Thiokarbamátové herbicidy

Obecně, degradace thiokarbamátových herbicidů následuje čtyři multi-kroky a vzájemně propojené cesty (obr. 7). V reakčním kroku A se rozštěpí aminoskupina a vzniknou amino a karboxyderiváty. Krok B se týká adice kyslíku na alkylové skupiny po odstranění vodíku OH^\bullet radikálem vedoucí ke keto a dealkylovaným derivátům. Cesta C se týká oxidace S-alkylové skupiny přes sulfoxidové deriváty a nakonec ke vzniku dealkylovaných produktů. Cesta D sleduje výměnu atomů síry a kyslíku z NC(O)S skupiny, ale její mechanismus není ještě dosud plně pochopen.

Thiokarbamátové herbicidy mohou být úplně mineralizovány osvětlením v přítomnosti TiO_2 přeměnou na CO_2 , H_2O , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} [9].



Obr. 7: Dráhy fotokatalytické degradace a hlavní transformační produkty thiokarbamátových herbicidů ve vodní TiO_2 suspenzi [9]

Tabulka č. 2: Seznam herbicidů mineralizovaných TiO₂ fotokatalýzou [9]

Herbicidy	Reakční cesty	Transformační produkty (TP)
s-Triaziny (s-Tr)		
Atrazin Ametryn Cyanazin Cyromazin Irgarol Metamitron Propazin Prometryn Prometon Simazin Trietazin	Oxidace postranního alkylového řetězce Dealkylace Dekarboxylace Deaminace Hydroxylace	Amid a dealkylované-(s-Tr) Hydroxy-(s-Tr) Ammelin Kyanurová kyselina
Sulfonulmočoviny (Su)		
Chlorsulfuron Cinosulfuron Triasulfuron Thifensulfuron	Rozštěp sulfonyl-močových funkčních skupin Reakční dráhy s-triazinů	Hydroxy-Su Dealkylované-Su Melamin Kyanurová kyselina
Thiokarbamáty (ThCb)		
Butylát Cykloát EPTC Eptam Molinat Thiokarbazil Thiobenkarb Vernolat Vapam	Štěpení aminoskupiny Oxidace S-alkylové skupiny Oxidace přes vznik peroxy radikálu Výměna S a O v N(C)OS skupině	Amin a karboxy-TP Keto a dealkylované-ThCb Sulfoxide a dealkylované-TP S-izomery ThCb
Amidy, anilidy		
Alachlor 3,4-Dichlorpropioamid Propachlor Propanil	Dechlorace Přerušení amidové vazby Oxidace přes vznik peroxy radikálu	Hydroxy, alifatické-TP Amin-TP Dechlorované-TP Dealkylované, cyklické-TP
Phenylmočoviny (PhUr)		
Chlortoluron Diuron Fenuron Isoproturon Monuron Metobromuron	Hydroxylace Oxidace Dekarboxylace	Hydroxy-PhUr Fenyl-hydroxymočoviny Deriváty anilinu
Fenoxi-kyseliny		
MCPA Propoxur 2,4-D	Hydroxylace Dekarboxylace	Hydroxy-fenoxi kyseliny Chlorfenoly, karboxylové kyseliny Chinonidalové struktury

3.8.4 Fenylmočové herbicidy

Fotokatalytická přeměna fenylmočových herbicidů vede ke vzniku několika produktů. Jejich struktura vychází z a) útoku hydroxy radikálů na aromatický kruh a b) odstranění vodíkových atomů methylskupiny následované adicí kyslíku a dekarboxylací vedoucí ke vzniku dealkylovaných produktů. Rozdělení produktů do velké míry závisí na pH prostředí. V neutrálním prostředí je útok hydroxy radikálů zaměřen na aromatický kruh i na methyl skupiny. V kyselém prostředí je hlavně zaměřen na methyl skupiny. Kvůli vysoké teplotní nestabilitě fenylmočoviny byly identifikovány také izokyanátové a anilidové deriváty [9].

3.8.5 Herbicidy fenoxi-kyselin

Při sledování fotokatalytické degradace fenoxi-kyselin je možné rozlišit rozpad původních molekul na aromatickou část a odpovídající karboxylové kyseliny. Opakovaný hydroxylový útok na aromatický kruh a uvolňování chloridu způsobuje hydroxylaci produktů (obvykle hydroxy-fenoxi kyseliny, chlorfenoly), a některé chinonidální, semichinonidální struktury a nakonec otevření kruhu. Karboxylové kyseliny byly mineralizovány po dekarboxylaci [9].

3.8.6 Organochlorové pesticidy

Ačkoliv v posledních 20 letech byla aplikace některých organochlorových insekticidů ve většině zemí zakázána, pokročilé metody na efektivní čištění jejich reziduí v přírodních vodách jsou stále předmětem zájmu kvůli jejich velké perzistenci. Představiteli této kategorie pesticidů jsou např. lindan a p,p'-DDT. Postupné odstranění chloru anebo vodíkových atomů zahrnuje několik přechodných degradačních produktů lindanu, které mohou být klasifikovány v následujících chemických kategoriích: chlorcyklohexany, chlorcyklohexeny, chlorbenzeny, chlorfenoly, chlorpropany, chlorpropanony a pentachlorcyklohexanonové izomery. Adice vodíkových atomů anebo odstranění Cl atomů odpovídá redukci.

Při oxidaci p,p'-DDT bylo identifikováno až deset fotoproduktů: chlorfenylmethanon, dichlorfenylmethanon, trichlor-benzen-fenon, DDE (p,p'- a o,p'-izomery) a DDD (p,p'- a o,p'- izomery). Fotokatalýzou mohou být rozkládány a mineralizovány přechodné sloučeniny na oxid uhličitý a kyselinu chlorovodíkovou [9].

3.8.7 Karbamátové insekticidy

Hlavní přechodné produkty v degradaci karbamátových insekticidů jsou dvojího typu:

- a) hydroxylované produkty a deriváty
- b) produkty štěpení nebo cyklizace postranního řetězce.

Rozpad funkční skupiny C-N vazeb a následná hydroxylace vzniklých produktů vede k více nebo méně oxidovaným alifatickým sloučeninám (aldehydy, kyseliny, atd.) a nakonec CO₂, dusičnanům a síranům. Insekticidy z této skupiny mohou být zcela mineralizovány [9].

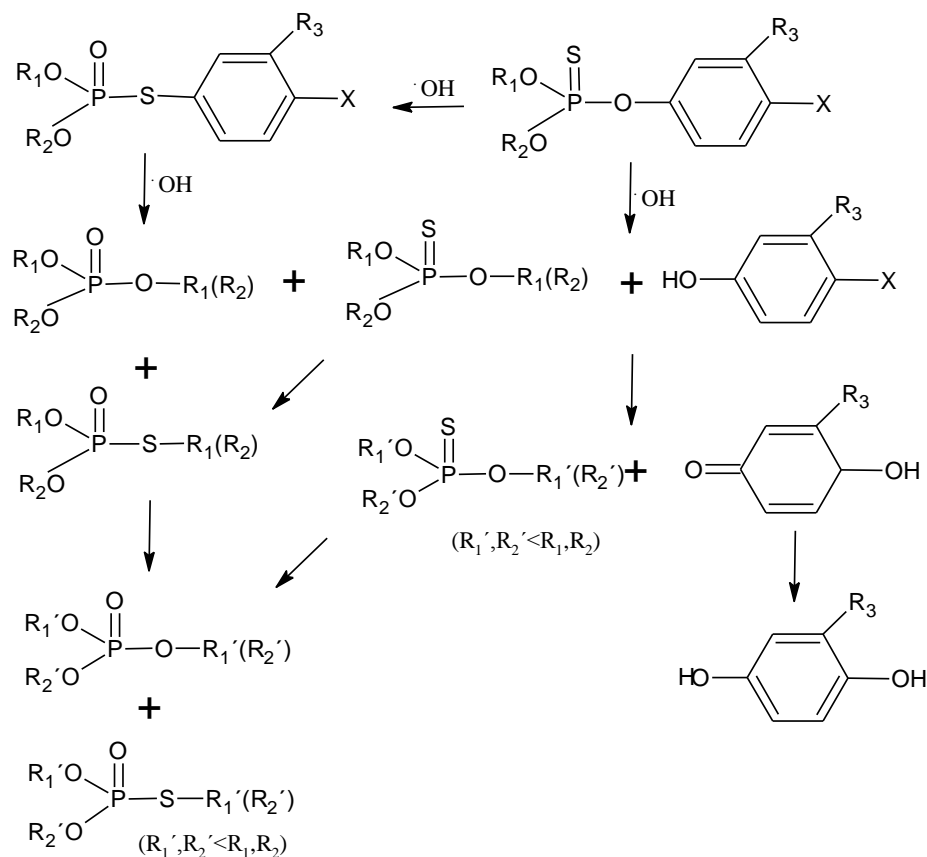
3.8.8 Organofosforové insekticidy

Organofosforové insekticidy jsou jednou z nejvíce studovaných tříd pesticidů díky jejich rozšířenému použití. Několik meziproduktů fotokatalytické degradace odpovídá oxidaci, dechloraci, pokud je přítomný zástupce chloru v aromatickém kruhu, a hydrolýze esterové funkční skupiny (tabulka č. 3).

K oxidačnímu útoku OH• na P=S vazbu dojde nejdříve v případě fosforothioátů, vedoucí ke vzniku oxon derivátů, které jsou toxičtější než původní sloučeniny. Pokračující útok OH• štěpí P–O vazby a vznikají odpovídající fenoly a různé trialkylové a dialkylové fosforothiáty nebo fosforečnanové estery.

Fotokatalytické cesty aromatických organofosforových insekticidů jsou představeny na obr. 8. Hlavním fotoproduktem pro nitro-fenyl fosforothioáty je p-nitrofenol.

Výše zmíněné přechodné produkty následně podléhají mineralizaci na CO_2 , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} a NO_3^- [9].



Obr. 8: Dráhy fotokatalytické degradace a hlavní transformační produkty aromatických organofosforových insekticidů ve vodní TiO_2 suspenzi [9]

3.8.9 Chlorfenolové pesticidy

Jako hlavní meziprodukty při fotokatalytickém rozkladu chlorfenolových pesticidů byly identifikovány p-chloranilin, tetrachlorhydrochinon, H_2O_2 , tetrachlorkatechol, o-chloranilin, 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-hydrochinon a 2,3,5,6-tetrachlorfenol [9].

Tabulka č.3: Seznam pesticidů mineralizovaných TiO₂ fotokatalýzou [9]

Insekticidy	Reakční cesty	Transformační produkty (TP)
Organofosforové (OP)		
Bromofos ethyl, methyl Dichlofenthion Fenitrothion Fenthion Monokrotofos Parathion ethyl, methyl Pirimifos methyl Acefat Diazinon Dichlorvos Dimethoat Fosfamidon Malathion Methamidofos Phorate Terbufos Trichlorfon	Dechlorace Hydroxylace Oxidace Hydrolýza esterové skupiny Dekarboxylace	Hydroxy-OP Oxon TP Fenol TP Dialkyl a trialkyl fosforothioáty nebo fosfátové estery S-izomer
Karbamáty (Cb)		
Karbetamid Karbofuran Karbaryl Formetanát Propoxur MPMC Oxamyl Benzofuran	Hydroxylace Oxidace prostřednictvím Kolbeho dekarboxylace Štěpení nebo cyklizace postranního řetězce	Hydroxy-Cb Fenolické-TP Dealkylované-TP Cyclické-TP
Organochlorové (Oc)		
Chlorothalonil Endosulfan HCH, Lindan Methoxychlor p,p'-DDT Permethrin Dicofol	Dechlorace Izomerace Chlorace	Hydroxy-Oc Dechlorované Oc
Chlorfenoly (CPh)		
2-, 3-, 4-chlorfenoly 2,3-, 2,4-dichlorfenoly 2,5-, 2,6-dichlorfenoly 3,4-, 3,5-dichlorfenoly 2,3,5-trichlorfenol 2,4,6-trichlorfenol Pentachlorfenol	Dechlorace Hydroxylace	Hydroxy CPh Dechlorované CPh Chlorchinony Chlorkatecholy

3.8.10 Různé

Byla vyhodnocena fotokatalytická mineralizace několika dalších pesticidů, které náleží do různých chemických tříd. Zmiňované studie jednotlivých sloučenin nemohou být zevšeobecněny jako reprezentativní pro každou chemickou třídu.

Proces fotokatalytické degradace **pyrimethanilu** (pyrimidinový fungicid) odpovídá dvěma hlavním cestám. První se týká útoku hydroxy radikálů na benzenový anebo pyrimidinový kruh s následným otevřením kruhu a druhá odpovídá fotoindukované hydrolýze molekuly pyrimethanilu aminovou vazbou. Hydroxyderiváty, 4,6-dimethyl-2-pyrimidinamin a anilin jsou hlavními produkty přeměny. Fotokatalytická degradace fungicidu **metalaxylu** přináší jeho úplnou mineralizaci po hydroxylaci aromatického kruhu, oxidaci methynové skupiny a současně probíhajícímu rozštěpení β -vazby z dusíku na esterovou polovinu. Dekarboxylační reakce dokončuje cestu degradace [9]. Z fungicidů je dále možno degradovat **cyproconazol** (azolový fungicid) [22].

V prvním kroku fotokatalytického čištění **imidaclopridu** (nikotinový insekticid) byly zaznamenány různé hydroxylované produkty přeměny. Hlavní produkty transformace byly 6-chlornikotinová kyselina, 6-chlornikotinamid, 6-chlornikotinaldehyd a 2-pyrrolidinon.

Při vysokých hodnotách pH probíhá úplná degradace **paraquatu**, **squatu** (dipyridylové herbicidy) a sloučeniny **dicamba** (herbicid derivátu kyseliny benzoové). Pesticid **permethrin** může být snadno rozložen světlem na CO_2 a Cl^- ionty ve vodné disperzi fluorového detergentu/ TiO_2 . **Triclopyr** (chlorpyridinylový herbicid) má stejné schéma rozpadu jako fenoxycetové kyseliny.

Fotokatalýza **acrinathrinu**, nového kontaktního systémového pyrethrinového herbicidu, vede spíše ke vzniku přeměněných produktů než ke kompletní mineralizaci po prodlouženém čase ozáření. Během procesu vznikaly 2-fenoxy-benzaldehyd a silně polarizované sloučeniny jako organické kyseliny. Primární degradace **chlorambenu** a **2,3,6-trichlorbenzoové kyseliny** (herbicidy ze skupiny derivátů kyseliny benzoové), mineralizace organického uhlíku na CO_2 a vznik chloridových iontů z organického chloru se projevila být relativně rychlou, zatímco konverze organického dusíku na NH_4^+ a NO_3^- se konala jenom při prodlouženém čase ozáření. Dechlorací, hydroxylací a dekarboxylací mohou vznikat amino-dichlorfenoly, dichlorbenzeny, chlorfenoly a hydroxybenzoová kyselina. Podobné produkty přeměny byly nalezeny také u fotokatalytické degradace **2-chlorbenzoové kyseliny**.

Imazapyr, imidazolový herbicid, může být mineralizován přes vznik tří transformačních produktů vznikajících dealkylací, oxidací a cyklizací.

Terbacil a **2,4,5-tribromimidazol**, pesticidy z uracilové resp. imidazolové chemické rodiny, byly prozkoumány ve vodné suspenzi TiO_2 a poskytují několik produktů. Možný mechanismus vzniku produktů transformace dovoluje reakce přenosu elektronu a reakce s OH radikály [9].

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prezentovat vhodné metody pro degradaci pesticidů pomocí oxidu titaničitého a vybrat typy pesticidů, u kterých je možné tuto degradaci provést.

V první části bakalářské práce jsou definovány pesticidy a je zde uvedena charakteristika jednotlivých skupin pesticidů. Pesticidy jsou látky, které se používají k ochraně rostlin, zvířat i některých materiálů. Podle způsobu aplikace se pesticidy rozdělují do několika skupin, z nichž nejdůležitější jsou insekticidy, fungicidy a herbicidy. Insekticidy jsou přípravky určené k hubení škodlivého hmyzu v zemědělství i hmyzu důležitého z hygienického a epidemiologického hlediska. Fungicidy se používají proti cizopasným houbám a dělí se na anorganické a organické sloučeniny. Herbicidy slouží k ochraně proti plevelům a podle účinku se dělí buď na totální, ničící všechny rostliny a na selektivní, které ničí jenom určité plevele.

Druhá část bakalářské práce se zabývá rozkladem pesticidů pomocí oxidu titaničitého. Pesticidy jsou degradovány heterogenní fotokatalýzou, která patří mezi pokročilé oxidační procesy. Základem fotokatalýzy jsou fotoexcitační schopnosti polovodičů oxidů kovů. Jedním z nejvýznamnějších fotokatalyzátorů je oxid titaničitý. Důvodem je to, že je netoxický, stabilní vůči fotokorozi, má nízkou pořizovací cenu a je vhodný pro práci i za použití slunečního světla jako zdroje energie. Rychlost degradace závisí na mnoha faktorech, z nichž nutno jmenovat tyto: výběr komerčního prášku TiO_2 , jeho množství, pH roztoku a zejména metoda degradace. Pro daný pesticid je vždy nutné stanovit optimální podmínky procesu. Přidáním přiměřeného množství elektronových akceptorů se zlepšuje účinnost degradace.

Metody degradace se obecně dělí na použití katalyzátoru v suspenzi, nebo nanesení vrstev katalyzátoru na určitý nosný materiál. Částice v suspenzi sice poskytují větší reakční povrch, ale je nutný další krok, a to separace. Naproti tomu při nanesení katalyzátoru ve vrstvách na médium odpadá krok separace, avšak reakční povrch se zmenšuje. V takových případech může být rychlost zvýšena nanesením TiO_2 na elektronový vodič s kladným předpětím, který je připojen na vnější napětí, takže je omezena rychlost rekombinace páru elektron díra a rychlost reakcí na povrchu katalyzátoru stoupá. Kromě toho je možné použít porézní nanomateriály (zeolity, nanotrubičky, PNS), jejichž vysoká adsorpční kapacita pomáhá shromáždit polutanty v blízkém okolí povrchu TiO_2 .

Při degradaci vzniká celá škála organických sloučenin jako meziproduktů. Tyto sloučeniny mohou být samy toxické a v řadě případů perzistentnější než původní substrát. Proto je při degradaci nezbytná kontrola všech kroků přeměny, identifikace škodlivých přechodných produktů a porozumění a pochopení reakčních mechanismů. Ke stanovení přechodných produktů se využívají různé analytické postupy, z nichž lze jmenovat: extrakce kapalina-kapalina, extrakce tuhou fází, mikroextrakce tuhou fází v kombinaci s plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem, NMR a také kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Pro monitoring konečných produktů (CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- atd.) se používají plynová chromatografie, iontová chromatografie, spektrometrie, elektrochemické metody, titrace, případně jiné postupy.

Hlavní přechodné produkty degradace pesticidů představují z chemického hlediska pět typů sloučenin:

- a) hydroxylované produkty a deriváty vznikající obvykle po dehalogenaci původních pesticidů, pokud jsou přítomné substituenty halogenů;
- b) produkty oxidace postranního řetězce, pokud je přítomný;
- c) produkty po otevření kruhu pro aromatické pesticidy;

d) dekarboxylační produkty

e) produkty izomerace a cyklizace.

Bylo zjištěno, že degradace za použití TiO_2 probíhá u téměř všech skupin pesticidů podobně, a to na konečné minerální produkty. Neúplná mineralizace se objevuje u s-triazinových herbicidů, kde vzniká kyanurová kyselina, která naštěstí vykazuje velmi nízkou toxicitu.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Rozsival, L., Szokolay, A.: *Cudzorodé látky v požívatínách*. 2. vyd. Martin: Vydavateľstvo Osveta, 1983. 648 s.
- [2] Nikonorow, M. a kol.: *Pesticídy a toxicita prostredia*. 1. vyd. Bratislava: Príroda, 1983. 198 s.
- [3] Cremlyn, R.: *Pesticidy* 1.vyd. Praha: SNTL, 1985. 244 s.
- [4] Davídek, J., Janíček, G., Pokorný, J.: *Chemie potravin*. 1.vyd. Praha: SNTL, 1983. 632 s.
- [5] Gan, J. J.: *Pesticide decontamination and detoxification*. Washington: American Chemical Society, 2003. 266 s. ISBN 0-8412-3847-2
- [6] Morozová, M.: Fotoelektrokatalýza na TiO₂ elektrodě. In *Nanomateriály a fotokatalýza: sborník příspěvků*, Hnanice 8.–11. června 2009. Ed. Josef Krýsa a Petr Klusoň. Praha: VŠCHT, 2009, s. 37-38. ISBN 978-80-7080-717-0
- [7] Baudys, M.: Srovnání fotokatalytické aktivity komerčních práškových TiO₂ fotokatalyzátorů. In *Nanomateriály a fotokatalýza: sborník příspěvků*, Hnanice 8.–11. června 2009. Ed. Josef Krýsa a Petr Klusoň. Praha: VŠCHT, 2009, s. 15-18. ISBN 978-80-7080-717-0
- [8] Philippidis, N., Sotiropoulos, S., Efstathiou, A., Poullos, I.: Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO₂/Ti electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 204, 2009. s. 129–136. Dostupné na www.isiwebofknowledge.com
- [9] Konstantinou, I.K., Albanis, T.A.: Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 2003. s. 319–335. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [10] Guangmei Guo, Binbin Yu, Ping Yu, Xi Chen: Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO₂-nanotubes. *Talanta* 79, 2009. s. 570–575. Dostupné na www.isiwebofknowledge.com
- [11] Glory Rose Mangat Echavia, Fumiko Matzusawa, Nobuaki Negishi: Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76, 2009. s. 595–600. Dostupné na www.isiwebofknowledge.com
- [12] Rahman, M.A., Muneer, M.: Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination* 181, 2005. s. 161-172. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [13] Qamar, M., Muneer, M.: Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials B* 120, 2005. s. 219–227. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [14] Haque, M.M., Muneer, M.: Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 69, 2003. s. 169–176. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [15] Liu Wei, Chen Shifu, Zhao Wei, Zhang Sujuan: Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous*

- Materials* 164, 2009. s. 154–160. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [16] Ruey-an Doong, Wen-huei Chang: Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 107, 1997. s. 239–244. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [17] Ren-Jang Wu^a, Chiing-Chang Chen^a, Ming-Hung Chen^b, Chung-Shin Lu: Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 162, 2009. s. 945–953. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [18] Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D.: Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 80, 2006. s. 99–106. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [19] Wei Liu, Shifu Chen, Wei Zhao, Sujuan Zhang: Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide. *Desalination* 249, 2009. s. 1288–1293. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [20] Sharma, M.V.P., Sadanandam, G., Ratnamala, A., Kumari, V.D., Subrahmanyam, M.: An efficient and novel porous nanosilica supported TiO₂ photocatalyst for pesticide degradation using solar light. *Journal of Hazardous Materials* 171, 2009. s. 626–633. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [21] Chen Shifu, Cao Gengyu: Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂-SiO₂/beads by sunlight. *Solar Energy* 79, 2005. s. 1–9. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [22] Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D.: Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere* 70, 2008. s. 381–386. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [23] Dionysiou, D.D., Khodadoust, A.P., Kern, A.M., Suidan, M.T., Baudin, I., Laine, J.-M.: Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 24, 2000. s. 139–155. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [24] Binbin Yu, Jingbin Zeng, Lifeng Gong, Maosheng Zhang, Limei Zhang, Xi Chen: Investigation of the photocatalytic degradation of organochlorine pesticides on a nano-TiO₂ coated film. *Talanta* 72, 2007. s. 1667–1674. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [25] Shankar, M.V., Cheralathan, K.K., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V.: Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by TiO₂/H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 2004. s. 195–200. Dostupné na www.sciencedirect.com
- [26] Hajšková, J., Kocourek, V.: *Osud prostředků pro ochranu rostlin v potravním řetězci člověka*, 2004 [pdf]. Dostupné na <http://www.phytosanitary.org/projekty/2003/vvf-05-03.pdf>
- [27] Vědecký výbor pro potraviny: *Rezidua pesticidů v potravinách*, 2005 [pdf]. Dostupné na http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/studie/pest_2005_1_deklas.pdf
- [28] Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme, S., Choi, A.H.: *Pesticideinfo.org* [online]. Verze 9.0. San Francisco : Pesticide Action Network, 2010 [cit. 2010-04-19]. PAN Pesticide Database. Dostupné na <http://www.pesticideinfo.org>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	pokročilé oxidační procesy
BET	pravidlo pro fyzikální adsorpci plyných molekul na povrch pevných látek, slouží jako základ pro analytickou techniku na měření specifického povrchu materiálu
BOD	biochemická spotřeba kyslíku
COD	chemická spotřeba kyslíku
DAI	přímé vodní vstřikování
ECD	detektor elektronového záchytu
ETU	ethylthiomočovina
FIA	průtoková injekční analýza
GAP	správná zemědělská praxe
GC	plynová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
LD ₅₀	letální dávka pro 50 % testovaných organismů
LLE	extrakce kapalina-kapalina
MS	hmotnostní spektrometr
NMR	nukleární magnetická rezonance
NPD	dusík-fosforový detektor
SPE	extrakce tuhými fázemi
SPME	mikroextrakce tuhými fázemi
TCD	tepelně vodivostní detektor
TOC	celkový organický uhlík

7 SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

Tabulka č. 1: Srovnání degradační aktivity různých katalyzátorů	27
Tabulka č. 2: Seznam herbicidů mineralizovaných TiO ₂ fotokatalýzou.....	35
Tabulka č. 3: Seznam pesticidů mineralizovaných TiO ₂ fotokatalýzou	38
Obr. 1: Závislost účinnosti degradace na množství fotokatalyzátoru	20
Obr. 2: Závislost účinnosti degradace na pH	21
Obr. 3: Závislost účinnosti degradace na koncentraci elektronových příjemců	23
Obr. 4: Schéma reakční aparatury pro vodní suspenzi.....	25
Obr. 5: Schéma fotoelektrokatalytického reaktoru pro použití TiO ₂ /Ti elektrod	26
Obr. 6: Schéma rotačního diskovitého fotokatalytického reaktoru.....	31
Obr. 7: Dráhy fotokatalytické degradace thiokarbamátových herbicidů	34
Obr. 8: Dráhy fotokatalytické degradace aromatických organofosforových insekticidů.....	37